(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0114499
(43) 공개일자 2022년08월17일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 10/0569 (2010.01) *H01M 10/052* (2010.01)
(52) CPC특허분류
H01M 10/0569 (2013.01)
H01M 10/052 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2022-0015886
(22) 출원일자 2022년02월08일
심사청구일자 2022년02월08일
(30) 우선권주장
1020210017626 2021년02월08일 대한민국(KR)

(71) 출원인
충남대학교산학협력단
대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)
(72) 발명자
송승완
세종특별자치시 다솜로 290 한뜰마을 304-401
안기훈
대전광역시 중구 태평로 35, 동양아파트 215-1403
(74) 대리인
원대규

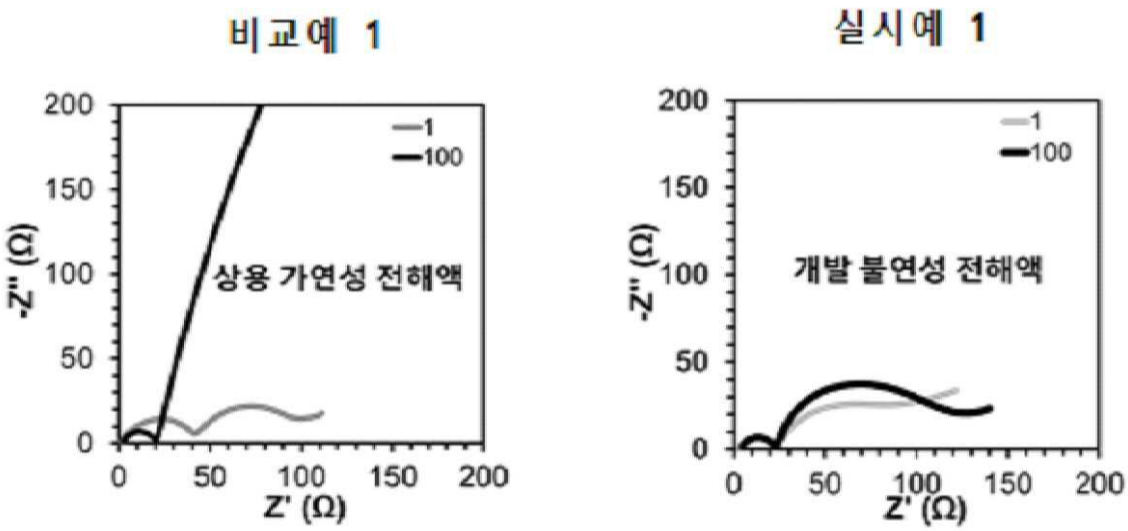
전체 청구항 수 : 총 6 항

(54) 발명의 명칭 **난연성 또는 불연성 전해액 및 이를 포함하는 리튬이차전지**

(57) 요 약

본 발명은 난연성 또는 불연성 전해액 및 이를 포함하는 리튬이차전지에 관한 것으로, 상기 전해액은 난연성 또는 불연성으로, 리튬이차전지에 불이 나거나, 불이 옮겨 붙거나 폭발하는 등의 사고 발생을 예방할 수 있어 전지 안전성을 크게 향상시킬 수 있으며, 고전압 충전이 가능하여 증가된 전지 에너지밀도 획득이 가능하고, 빠른 충전이 가능하고, 우수한 전지 성능을 장기간 유지할 수 있다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
H01M 2300/0037 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711115916
과제번호	2019R1A2C1084024
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	개인기초연구(과기정통부)(R&D)
연구과제명	안전한 에너지저장장치용 불연성 유기계 전해액 시스템 개발 및 계면반응기작 연구
기 여 율	1/1
과제수행기관명	충남대학교 산학협력단
연구기간	2019.09.01 ~ 2021.02.28

명 세 서

청구범위

청구항 1

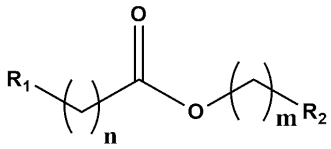
리튬염;

하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 제1용매; 및

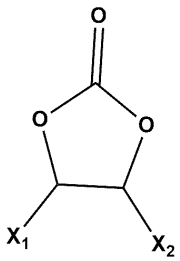
하기 화학식 2로 표시되는 화합물을 포함하는 제2용매를 포함하는

난연성 또는 불연성 전해액:

[화학식 1]



[화학식 2]



여기서,

n 및 m은 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 0 내지 5의 정수이며,

R_1 및 R_2는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 수소 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 10의 알킬기이며,

X_1 및 X_2는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 수소, 할로겐기 및 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 10의 알킬기로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 리튬염은 $LiPF_6$, $LiClO_4$, $LiAsF_6$, $LiBF_4$, $LiSbF_6$, $LiAlO_4$, $LiAlCl_4$, $LiCF_3SO_3$, $LiC_4F_9SO_3$, $LiC_6H_5SO_3$, $LiN(C_2F_5SO_3)_2$, $LiN(C_2F_5SO_2)_2$, $LiN(CF_3SO_2)_2$. $LiN(FSO_2)_2$, $LiN(C_xF_{2x+1}SO_2)(C_yF_{2y+1}SO_2)$(단, x, y는 0 또는 자연수), LiCl, LiI, LiSCN, $LiB(C_2O_4)_2$, $LiF_2BC_2O_4$, $LiPF_4(C_2O_4)$, $LiPF_2(C_2O_4)_2$, $LiPO_2F_2$, $LiP(C_2O_4)_3$ 및 이들의 혼합으로 이루어진 군으로부터 선택되는

난연성 또는 불연성 전해액.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 제1용매 및 제2용매의 부피비는 99:1 내지 1:99인

난연성 또는 불연성 전해액.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 제1용매 및 제2용매의 부피비는 90:10 내지 10: 90인

난연성 또는 불연성 전해액.

청구항 5

제1항에 있어서,

자기소화시간(Self-extinguishing time, SET)이 20 초/g 미만인,

난연성 또는 불연성 전해액.

청구항 6

양극활물질을 포함하는 양극;

제1항에 따른 난연성 또는 불연성 전해액;

음극; 및

분리막을 포함하는

리튬이차전지.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 난연성 또는 불연성 전해액 및 이를 포함하는 리튬이차전지에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 리튬이차전지는 양극, 음극, 분리막 및 전해액으로 이루어져 있으며, 전해액은 리튬이온 전도성을 가지는 비수계 유기전해액을 사용하는데 불이 잘 붙으므로 화재 및 폭발에 취약한 문제점이 있다. 리튬이차전지 화재 및 폭발 사고 발생 시, 사용자 및 주변 환경 안전성에 큰 위협이 된다.

[0003] 특히 전기자동차(EV, electric vehicle)와 에너지 저장 장치(ESS, energy storage system) 등에 사용되는 중대형 리튬이차전지의 경우 화재 및 폭발의 위험성이 증폭되기 때문에 이를 극복하기 위한 다양한 연구가 진행 중에 있다.

[0004] 일 예로, 포스파젠, 포스페이트, 포스파이트, 이온성 액체, 수계 전해액 등 난연성을 가지는 첨가제를 사용하는 방식이 제안되었으나 고가에 의한 원가 상승과 전지 성능 저하의 문제점이 있다.

[0005] 고체전해질 기반 전고체 전지의 연구도 진행되고 있으나, 고체전해질-전극간 큰 계면저항의 문제, 그로 인해 장시간 충방전 성능이 불가능하고 에너지밀도 향상이 어려운 문제가 있고, 또한 전극, 전해질, 전고체전지 제조공정이 기존 전지공정 대비 고가인 문제가 있다.

[0006] 즉, 이들 모두 안전성은 향상되지만 전지 성능 저하와 전지 가격이 상승하는 문제점이 있음에 따라, 리튬이차전지의 안전성을 향상시킬 수 있으면서 전지 성능이 저하되는 것은 방지할 수 있는 전해액의 개발이 여전히 필요한 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) (특허 문헌 1) KR 10-2016-0011548 A1

발명의 내용

해결하려는 과제

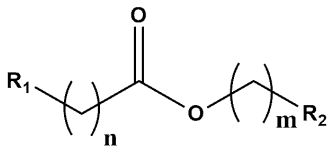
[0008] 본 발명의 목적은 리튬이차전지용 전해액으로, 화재 및 폭발 위험성이 없거나, 적어 우수한 안정성을 가지는 난연성 또는 불연성 전해액을 제공하는 것이다.

[0009] 본 발명의 다른 목적은 상기 난연성 또는 불연성 전해액을 포함하는 리튬이차전지로, 우수한 안정성, 빠른 충전, 고성능 및 고에너지 밀도를 도모할 수 있는 리튬이차전지를 제공하는 것이다.

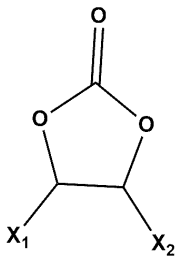
과제의 해결 수단

[0010] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 난연성 또는 불연성 전해액으로, 리튬염; 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 제1용매; 및 하기 화학식 2로 표시되는 화합물을 포함하는 제2용매를 포함할 수 있다:

[0011] [화학식 1]

[0012] 

[0013] [화학식 2]

[0014] 

[0015] 여기서,

[0016] n 및 m은 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 0 내지 5의 정수이며,

[0017] R_1 및 R_2는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 수소 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 10의 알킬기이며,

[0018] X_1 및 X_2는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 수소, 할로겐기 및 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 10의 알킬기로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.

[0019] 상기 리튬염은 $LiPF_6$, $LiClO_4$, $LiAsF_6$, $LiBF_4$, $LiSbF_6$, $LiAlO_4$, $LiAlCl_4$, $LiCF_3SO_3$, $LiC_4F_9SO_3$, $LiC_6H_5SO_3$, $LiN(C_2F_5SO_3)_2$, $LiN(C_2F_5SO_2)_2$, $LiN(CF_3SO_2)_2$. $LiN(FSO_2)_2$, $LiN(C_xF_{2x+1}SO_2)(C_yF_{2y+1}SO_2)$(단, x, y는 0 또는 자연수), LiCl, LiI, LiSCN, $LiB(C_2O_4)_2$, $LiF_2BC_2O_4$, $LiPF_4(C_2O_4)$, $LiPF_2(C_2O_4)_2$, $LiPO_2F_2$, $LiP(C_2O_4)_3$ 및 이들의 혼합으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.

[0020] 상기 제1용매 및 제2용매의 부피비는 99:1 내지 1:99이며, 상기 제1용매 및 제2용매의 부피비는 90:10 내지 10:90 일 수 있다.

[0021] 상기 난연성 또는 불연성 전해액은 자기소화시간(Self-extinguishing time, SET)이 20 초/g 미만일 수 있다.

[0022] 본 발명의 다른 일 실시예에 따른 리튬이차전지는 양극활물질을 포함하는 양극; 상기 난연성 또는 불연성 전해액; 음극; 및 분리막을 포함할 수 있다.

[0023] 상기 리튬이차전지는 리튬이온 이차전지, 리튬금속 이차전지 또는 전고체 리튬이차전지일 수 있다.

[0024] 본 발명에서 “수소”는 수소, 경수소, 중수소 또는 삼중수소이다.

[0025] 본 발명에서 “할로겐기”는 불소, 염소, 브롬 또는 요오드이다.

[0026] 본 발명에서 “알킬”은 탄소수 1 내지 40개의 직쇄 또는 측쇄의 포화 탄화수소에서 유래되는 1가의 치환기를 의미한다. 이의 예로는 메틸, 에틸, 프로필, 이소부틸, sec-부틸, 펜틸, iso-아밀, 헥실 등을 들 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다.

[0027] 본 명세서에서 "치환"은 화합물의 탄소 원자에 결합된 수소 원자가 다른 치환기로 바뀌는 것을 의미하며, 치환되는 위치는 수소 원자가 치환되는 위치 즉, 치환기가 치환 가능한 위치라면 한정하지 않으며, 2 이상 치환되는 경우, 2 이상의 치환기는 서로 동일하거나 상이할 수 있다. 상기 치환기는 수소, 시아노기, 니트로기, 할로겐기, 히드록시기, 카복시기, 탄소수 1 내지 10의 알콕시기, 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 탄소수 2 내지 30의 알케닐기, 탄소수 2 내지 24의 알키닐기, 탄소수 2 내지 30의 헤테로알킬기, 탄소수 6 내지 30의 아르알킬기, 탄소수 5 내지 30의 아릴기, 탄소수 2 내지 30의 헤테로아릴기, 탄소수 3 내지 30의 헤테로아릴알킬기, 탄소수 1 내지 30의 알콕시기, 탄소수 1 내지 30의 알킬아미노기, 탄소수 6 내지 30의 아릴아미노기, 탄소수 6 내지 30의 아르알킬아미노기 및 탄소수 2 내지 24의 헤테로 아릴아미노기로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 치환기로 치환될 수 있고, 복수 개의 치환기로 치환되는 경우 이들은 서로 동일하거나 상이하며, 상기 예시에 국한되지 않는다.

발명의 효과

[0028] 본 발명은 리튬이차전지용 전해액으로, 화재 및 폭발 위험성이 없거나, 적어 우수한 안정성을 가지는 난연성 또는 불연성 전해액이며, 상기 난연성 또는 불연성 전해액을 포함하는 리튬이차전지는 우수한 안정성, 빠른 충전, 고성능 및 고에너지 밀도를 도모할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0029] 도 1은 전기화학 임피던스 분광법(EIS, electrochemical impedance spectroscopy)을 이용하여 측정한 리튬이온전지의 내부 계면저항의 나이퀴스트 선도(Nyquist plot)이다.

도 2는 충방전 사이클 500회 수행 후의 리튬이온전지의 내부 계면저항을 EIS를 이용하여 측정한 나이퀴스트 선도(Nyquist plot)이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0030] 이하 본 발명에 따른 리튬이차전지 및 이의 제조방법에 대하여 상세히 설명한다. 다음에 소개되는 도면들은 당업자에게 본 발명의 사상이 충분히 전달될 수 있도록 예로서 제공되는 것이다. 따라서, 본 발명은 이하 제시되는 도면들에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수도 있으며, 이하 제시되는 도면들은 본 발명의 사상을 명확히 하기 위해 과장되어 도시될 수 있다. 이때, 사용되는 기술 용어 및 과학 용어에 있어서 다른 정의가 없다면, 이 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 통상적으로 이해하고 있는 의미를 가지며, 하기의 설명 및 첨부 도면에서 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있는 공지 기능 및 구성에 대한 설명은 생략한다.

[0031] 리튬이차전지의 상용 전해액은 가연성 성질을 가져 화재 및 폭발에 취약하여 사용자 및 주변 환경 안전성에 큰 위협이 된다.

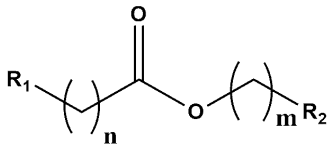
[0032] 이를 극복하기 위해 포스파젠, 포스페이트, 포스파이트, 이온성 액체 등 난연성을 가지는 첨가제를 사용하는 방식과 고분자, 황화물, 산화물 등 고체전해질 기반 전고체 전지 등이 제안되었으나, 이들 모두 안전성은 향상되지만 전지 성능 저하와 전지 가격이 증가하는 문제점이 있다.

[0033] 이에 본 발명은 리튬이차전지의 안전성을 향상시킬 수 있으면서 전지 성능이 저하되는 것은 방지할 수 있는 리튬이차전지를 개발하기 위한 것으로, 서로 다른 두 계열의 용매를 혼합 사용하고, 양극활물질로 과니켈 NCM(니켈-코발트-망간)을 사용할 시 상기와 같이, 화재 및 폭발 위험성이 없거나, 적어 우수한 안정성을 가지는 난연성 또는 불연성 전해액을 제공할 수 있고, 상기 난연성 또는 불연성 전해액을 포함하는 리튬이차전지는 우수한 안정성, 빠른 충전, 고성능 및 고에너지 밀도를 도모할 수 있다.

[0034] 구체적으로 본 발명의 난연성 또는 불연성 전해액은 리튬염; 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 제1

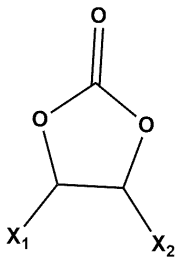
용매; 및 하기 화학식 2로 표시되는 화합물을 포함하는 제2용매를 포함할 수 있다:

[0035] [화학식 1]



[0036]

[0037] [화학식 2]



[0038]

[0039] 여기서,

[0040] n 및 m은 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 0 내지 5의 정수이며,

[0041] R_1 및 R_2는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 수소 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 10의 알킬기이며,

[0042] X_1 및 X_2는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 수소, 할로겐기 및 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 10의 알킬기로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.

[0043] 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 제1용매 및 상기 화학식 2로 표시되는 화합물을 포함하는 제2용매의 혼합용매를 전해액에 적용함으로써 비수계 전해액이 난연성 또는 불연성의 비발화성을 가질 수 있으며, 이를 통해 화재 등의 재난 시에 리튬이차전지에 불이 옮겨 붙거나 폭발하는 등의 사고 발생을 예방할 수 있어 안전성을 크게 향상시킬 수 있다.

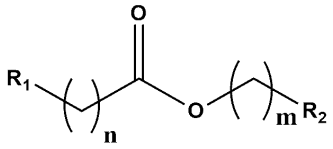
[0044] 구체적으로, 전해액의 발화 성질은 자기소화시간(Self-extinguishing time, SET (단위: 초/g)에 따라, SET < 6인 경우 불연성, 6 < SET < 20인 경우 난연성, SET ≥ 20 인 경우 가연성으로 정의될 수 있는데, 본 발명의 일 실시예에 따른 난연성 또는 불연성 전해액은 자기소화시간이 20 초/g 미만, 보다 좋게는 6 초/g 미만, 더욱 좋게는 3 초/g 미만일 수 있다. 이때 자기소화시간의 하한은 0 초/g일 수 있다. 상기와 같은 자기소화시간 특성을 통해, 본 발명의 전해액은 난연성 또는 불연성의 발화 성질을 나타낼 수 있다.

[0045] 아울러, 안전성이 향상되면 전지 성능이 저하되었던 기존 방식들과 달리, 상기 제1용매 및 제2용매의 혼합용매를 포함하는 전해액과, 후술하는 바와 같이 화학식 3으로 표시되는 과니켈 NCM 양극활물질의 조합을 통해 비발화성을 확보함과 동시에 전지 성능이 저하되는 것은 방지할 수 있다.

[0046] 본 발명의 일 예에 있어, 상기 난연성 또는 불연성 전해액은 리튬이차전지의 안전성을 향상시키기 위한 것으로, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 제1용매 및 상기 화학식 2로 표시되는 화합물을 포함하는 제2용매의 혼합용매를 전해액에 적용함으로써 비수계 전해액이 난연성 또는 불연성의 비발화성을 가질 수 있으며, 이를 통해 화재 등의 재난 시에 리튬이차전지에 불이 옮겨 붙거나 폭발하는 등의 사고 발생을 예방할 수 있어 안전성을 크게 향상시킬 수 있다.

[0047] 보다 구체적으로, 상기 제1용매는 화학식 1로 표시되는 선형 에스테르계 화합물을 포함할 수 있다:

[0048] [화학식 1]



[0049]

[0050] 여기서,

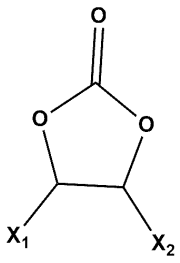
[0051] n 및 m은 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 0 내지 5의 정수이며,

[0052] R_1 및 R_2는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 수소 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 10의 알킬기일 수 있다.

[0053] 구체적인 일 예시로, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 플루오로메틸 아세테이트, 디플루오로메틸 아세테이트, 트리플루오로메틸 아세테이트, 2-플루오로에틸 아세테이트, 2,2-디플루오로에틸 아세테이트, 2,2,2-트리플루오로에틸 아세테이트, 플루오로메틸 프로피오네이트, 디플루오로메틸 프로피오네이트, 트리플루오로메틸 프로피오네이트, 2-플루오로에틸 프로피오네이트, 2,2-디플루오로에틸 프로피오네이트 및 2,2,2-트리플루오로에틸 프로피오네이트, 2-플루오로에틸 부티레이트, 2,2-디플루오로에틸 부티레이트, 2,2,2-트리플루오로에틸 부티레이트(TFEB) 및 이들의 혼합으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있으며, 바람직하게는 2,2,2-트리플루오로에틸 아세테이트(TFEA) 또는 2,2,2-트리플루오로에틸 프로피오네이트(TFEP)일 수 있으나, 상기 화합물의 예시에 국한되지 않고, 난연성 또는 불연성을 나타내며, 우수한 전지 성능을 유지할 수 있는 선형 에스테르계 화합물은 제한 없이 모두 사용 가능하다.

[0054] 본 발명의 일 예에 따른 상기 제2용매는 하기 화학식 2로 표시되는 환형 카보네이트계 화합물을 포함할 수 있다:

[0055] [화학식 2]



[0056]

[0057] 여기서,

[0058] X_1 및 X_2는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 수소, 할로겐기 및 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 10의 알킬기로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.

[0059] 구체적인 일 예시로, 상기 화학식 2로 표시되는 화합물은 에틸렌 카보네이트(EC), 프로필렌 카보네이트(PC), 플루오로에틸렌 카보네이트 (FEC), 4,4-디플루오로에틸렌카보네이트, 4,5-디플루오로에틸렌카보네이트, 4-메틸-5-플루오로에틸렌 카보네이트, 4-메틸-5,5-디플루오로에틸렌 카보네이트, 4-(플루오로메틸)에틸렌 카보네이트, 4-(디플루오로메틸)에틸렌 카보네이트, 4-(트리플루오로메틸)에틸렌 카보네이트, 4-(2-플루오로에틸)에틸렌 카보네이트, 4-(2,2-디플루오로에틸)에틸렌 카보네이트 및 4-(2,2,2-트리플루오로에틸)에틸렌 카보네이트, 4,5-디메틸에틸렌카보네이트 및 이들의 혼합으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있으며, 바람직하게는 프로필렌 카보네이트(PC)이지만, 난연성 또는 불연성을 나타내며, 우수한 전지 성능을 유지할 수 있는 환형 카보네이트계 화합물은 제한 없이 모두 사용 가능하다.

[0060] 또한, 각 용매의 부피%를 적절하게 조절하여 줌으로써 뛰어난 난연성 또는 불연성의 비발화성을 확보함과 동시에 리튬이차전지의 성능이 저하되는 것을 보다 효과적으로 방지할 수 있다.

[0061] 구체적인 일 예시로, 상기 제1용매:제2용매의 부피비는 99:1 내지 1:99이며, 90:10 내지 10:90 이며, 90:10 내지 55:45이며, 90:10 내지 60:40이며, 80:20 내지 60:40일 수 있다. 상기와 같은 부피비로 혼합하여 사용함에 따라, 20 초/g 미만의 비발화성을 확보함과 동시에, 양극활물질로 과니켈 NCM 적용 시 충방전 사이클 100회 후

방전용량은 180 mAh/g 이상, 충방전 사이클 100회 후 용량유지율은 75 % 이상 및 초기 쿨롱효율은 80% 이상인 리튬이차전지로 제공될 수 있다. 이때, 상기 방전용량의 상한은 특별히 제한되진 않으나 예를 들면 250 mAh/g일 수 있다.

[0062] 나아가, 상기 난연성 또는 불연성 전해액은 리튬염을 포함하며, 상기 리튬염은 $LiPF_6$, $LiClO_4$, $LiAsF_6$, $LiBF_4$, $LiSbF_6$, $LiAlO_4$, $LiAlCl_4$, $LiCF_3SO_3$, $LiC_4F_9SO_3$, $LiC_6H_5SO_3$, $LiN(C_2F_5SO_3)_2$, $LiN(C_2F_5SO_2)_2$, $LiN(CF_3SO_2)_2$, $LiN(FSO_2)_2$, $LiN(C_xF_{2x+1}SO_2)(C_yF_{2y+1}SO_2)$(단, x, y는 0 또는 자연수), LiCl, LiI, LiSCN, $LiB(C_2O_4)_2$, $LiF_2BC_2O_4$, $LiPF_4(C_2O_4)$, $LiPF_2(C_2O_4)_2$, $LiPO_2F_2$, $LiP(C_2O_4)_3$ 및 이들의 혼합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 될 수 있으나, 당업계에서 통상적으로 사용하는 것이라면 특별히 한정하지 않고 사용할 수 있다.

[0063] 상기 난연성 또는 불연성 전해액 중 리튬염의 농도는 0.1 내지 60 M, 보다 좋게는 0.5 내지 10 M, 더욱 좋게는 0.9 내지 1.5 M 일 수 있으나, 상기 범위에 국한되지 않고, 난연성 또는 불연성을 나타내며, 우수한 안정성을 나타낼 수 있는 리튬염의 농도 범위는 모두 사용이 가능하다.

[0064] 상기 난연성 또는 불연성 전해액은 첨가제를 더 포함할 수 있으며, 상기 첨가제는 당업계에서 통상적으로 사용되는 것이라면 특별히 한정하지 않고 사용할 수 있다.

[0065] 구체적으로 예를 들면 비닐렌 카보네이트(VC), 비닐렌 에틸렌 카보네이트(VEC), 프로판 설톤(PS), 플루오로에틸렌 카보네이트(FEC), 에틸렌 설페이트(ethylene sulfate, ES), 리튬플루오르포스페이트 ($LiPO_2F_2$), 리튬옥살릴디플루오로보레이트(LiODFB), 리튬 비스(옥살레이토)보레이트(LiBOB) 및 이들의 혼합으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있으나, 상기 예시에 반드시 이에 제한되는 것은 아니다.

[0066] 상기 전해액 중 첨가제의 첨가량 역시 당업계에서 통상적으로 사용되는 수준으로 조절될 수 있으며, 구체적으로 예를 들면 첨가제의 첨가량은 전해액 총 중량 중 0.1 내지 10 중량%, 보다 좋게는 0.2 내지 5 중량%, 가장 좋게는 0.1 내지 2 중량%일 수 있다.

[0067] 본 발명의 다른 일 실시예에 따른 리튬이차전지는 양극활물질을 포함하는 양극; 상기 난연성 또는 불연성 전해액; 음극; 및 분리막을 포함할 수 있다.

[0068] 상기 양극활물질은 하기 화학식 3으로 표시되는 화합물, $LiMn_{2-c}M_cO_4$, $LiFePO_4$, $LiMnPO_4$, $LiCoPO_4$, $LiFe_{1-c}M_cPO_4$, $Li_{1.2}Mn_{(0.8-d)}M_dO_2$, $Li_2N_{1-c}M_cO_3$ (N, M은 금속 또는 전이금속), $Li_{1+e}N_{y-c}M_cO_2$ (N은 Ti 또는 Nb,, M은 V, Ti, Mo 또는 W), $Li_4Mn_{2-c}M_cO_5$ (M는 금속 또는 전이금속), $Li_cM_{2-c}O_2$, $Li_2O/Li_2Ru_{1-c}M_cO_3$ 등이 사용될 수 있으나, 이는 예시일 뿐 기 공지된 양극활물질이라면 제한되지 않는다:

[0069] [화학식 3]

[0070] $Li_aNi_xCo_yMn_zO_2$

[0071] 여기서,

[0072] $0.8 \leq a \leq 1.2$이며,

[0073] $0.3 < x \leq 1$이며,

[0074] $0 \leq y < 0.5$이며,

[0075] $0 \leq z < 0.6$이며,

[0076] x+y+z=1이다.

[0077] 상기 양극활물질로 표시된 화합물의 M 및 N은 금속 또는 전이 금속을 의미하며, 상기 금속 또는 전이 금속은 Al, Mg, B, Co, Fe, Cr, Ni, Ti, Nb, V, Mo 또는 W일 수 있으나 상기 범위에 제한되지 않고 모두 사용이 가능하다. 또한, c는 0, 0.2, 0.5 등 일 수 있으나, 상기 예시에 국한되지 않고 양극활물질로 사용 가능한 화합물은 모두 사용 가능하다.

[0078] 상기 화학식 3으로 표시되는 화합물은 하기 화학식 4로 표시되는 화합물일 수 있다:

[0079] [화학식 4]

[0080] $Li_aNi_xCo_yMn_zO_2$

[0081] 여기서,

[0082] $0.9 \leq a \leq 1.1$이며,

[0083] $0.6 \leq x \leq 0.95$이며,

[0084] $0 \leq y \leq 0.3$이며,

[0085] $0.01 \leq z \leq 0.3$이며,

[0086] x+y+z=1이다.

[0087] 또한, 상기 화학식 4에서 a, x, y 및 z는 바람직하게는 $0.95 \leq a \leq 1.05$, $0.7 \leq x \leq 0.9$, $0 \leq y \leq 0.15$, $0.05 \leq z \leq 0.15$, x+y+z=1일 수 있다.

[0088] 전술한 바와 같이, 상기 화학식 3으로 표시되는 과니켈 NCM계 소재를 양극활물질로 사용함에 따라, 난연성 또는 불연성 전해액을 사용함에도 불구 전지 성능이 저하되는 것은 방지할 수 있다.

[0089] 구체적으로 상기 화학식 3으로 표시되는 과니켈 NCM계 소재를 양극활물질로 사용하여 화재 및 폭발 위험성이 없거나 적어 우수한 안전성을 가지면서도, 빠른 충전이 가능하고, 고성능, 고에너지밀도를 도모할 수 있다.

[0090] 보다 구체적인 일 예시로, 상기 화학식 3으로 표시되는 양극활물질과 제1용매 및 제2용매를 포함하는 리튬이차전지는 충방전 사이클 100회 후 방전용량은 180 mAh/g 이상, 충방전 사이클 100회 후 용량유지율은 75 % 이상 및 초기 쿨롱효율은 80 % 이상일 수 있으며, 보다 좋게는 충방전 사이클 100회 후 방전용량은 185 mAh/g 이상, 충방전 사이클 100회 후 용량유지율은 80 % 이상 및 초기 쿨롱효율은 85 % 이상일 수 있다. 이때, 상기 방전용량의 상한은 특별히 제한되진 않으나 예를 들면 230 mAh/g일 수 있다.

[0091] 상기 음극은 당업계에서 통상적으로 사용하는 것이라면 특별히 한정하지 않고 사용할 수 있다. 구체적인 일 예시로, 상기 음극은 리튬 금속이나 리튬 합금, 또는 리튬이온을 인터칼레이션/디인터칼레이션할 수 있는 음극활물질이 사용된다. 상기 음극활물질은 코크스, 인조 흑연, 천연 흑연, 소프트카본, 하드카본, 유기 고분자 화합물 연소체, 탄소 섬유, 탄소나노튜브, 그래핀, 실리콘, 실리콘산화물, 주석, 주석산화물, 게르마늄, 실리콘, 실리콘산화물, 주석, 주석산화물 또는 게르마늄이 포함된 흑연 복합재, $Li_4Ti_5O_{12}$, TiO_2, 인 (phosphorus) 및 이들의 혼합으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있으나, 상기 범위에 국한되지 않고, 기 공지된 음극활물질이라면 제한하지 않고 모두 사용 가능하다.

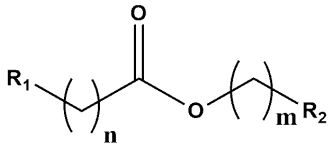
[0092] 상기 분리막은 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드 또는 이들의 2층 이상의 다층막이 사용될 수 있으며, 폴리에틸렌/폴리프로필렌 2층 세퍼레이터, 폴리에틸렌/폴리프로필렌/폴리에틸렌 3층 세퍼레이터, 폴리프로필렌/폴리에틸렌/폴리프로필렌 3층 세퍼레이터 등과 같은 혼합 다층막이, 이들 분리막의 단면 또는 양면에 세라믹 코팅된 분리막 등이 사용될 수 있으나, 이는 일 예시일 뿐 기 공지된 분리막이라면 제한하지 않고 모두 사용 가능하다.

[0093] 한편, 상기 리튬이차전지는 리튬이온 이차전지, 리튬금속 이차전지 또는 전고체 리튬이차전지 등일 수 있으며, 스마트폰 등의 휴대용 전자기기, 웨어러블 전자기기, 파워툴, 드론, 전기자동차(EV, electric vehicle), 에너지 저장 장치(ESS, energy storage system), 전기 자전거 및 전기 스쿠터 등을 포함하는 전기이륜차, 또는 전기 골프 카트, 전기 휠체어, 전기 플라이, 전기비행기, 전기 선박. 전기 잠수함 등에 활용될 수 있다.

[0094] 아울러, 본 발명의 리튬이차전지는 코인형 외에 각형, 원통형 또는 파우치형 등 다양한 형상과 크기로 제작 가능하다.

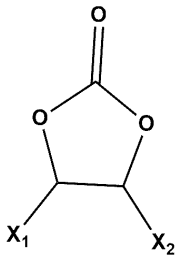
[0095] 또한, 본 발명의 다른 일 실시예로, 리튬이차전지의 제조방법은 a) 집전체 상에 하기 화학식 3으로 표시되는 양극활물질, 고분자바인더 및 도전재가 포함된 양극을 제조하는 단계; b) 상기 양극, 분리막 및 음극이 순차적으로 개재된 전극 조립체를 제조하는 단계; 및 c) 전지 케이스에 상기 전극 조립체를 삽입하고, 리튬염, 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 제1용매 및 하기 화학식 2로 표시되는 화합물을 포함하는 제2용매를 포함하는 난연성 또는 불연성 전해액을 주입하여 리튬이차전지를 제조하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 할 수 있다:

[0096] [화학식 1]



[0097]

[0098] [화학식 2]



[0099]

[0100] [화학식 3]

[0101] $Li_aNi_xCo_yMn_zO_2$

[0102] 여기서,

[0103] n 및 m은 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 0 내지 5의 정수이며,

[0104] R_1 및 R_2는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 수소 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 10의 알킬기이며,

[0105] X_1 및 X_2는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 수소, 할로겐기 및 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 10의 알킬기로 이루어진 군으로부터 선택되며,

[0106] $0.8 \leq a \leq 1.2$이며,

[0107] $0.3 < x \leq 1$이며,

[0108] $0 \leq y < 0.5$이며,

[0109] $0 \leq z < 0.6$이며,

[0110] x+y+z=1이다.

[0111] 먼저, a) 집전체 상에 하기 화학식 3으로 표시되는 양극활물질, 고분자바인더 및 도전재가 혼합된 양극슬러리를 코팅하여 양극을 제조하는 단계를 수행할 수 있다.

[0112] 이때, 양극활물질의 종류는 전술한 바와 동일함에 따라 중복 설명은 생략하며, 양극활물질의 첨가량은 그 함량 범위가 크게 제한되는 것은 아니지만, 구체적으로, 상기 양극슬러리의 총 중량에 대하여 40 내지 99 중량%, 보다 좋게는 50 내지 98 중량%, 더욱 좋게는 65 내지 96 중량%로 포함될 수 있으나, 이는 비한정적인 일 예일 뿐 상기 수치범위에 제한받지 않는다.

[0113] 본 발명의 다른 일 실시예에 따른, 상기 고분자바인더는 양극활물질 입자들 간 또는 양극활물질과 집전체와의 접착력을 향상시키는 역할을 한다. 구체적인 예로는 폴리비닐리덴플로라이드(PVDF), 폴리이미드(PI), 플루오르폴리이미드(FPI), 폴리아크릴산(PAA), 폴리비닐알코올(PVA), 카르복시메틸셀룰로우즈(CMC), 전분, 히드록시프로필 셀룰로우즈, 재생 셀룰로우즈, 폴리비닐피롤리돈(PVP), 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌-디엔 폴리머(EPDM), 술폰화-EPDM, 스티렌-부타디엔 고무 (SBR), 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE), 불소 고무 또는 이들의 다양한 공중합체 등을 들 수 있으며, 이들 중 1종 단독 또는 2종 이상의 혼합물이 사용될 수 있으나, 이는 일 예시일 뿐 기 공지된 바인더라면 제한되지 않는다.

[0114] 상기 고분자바인더는 그 함량 범위가 크게 제한되는 것은 아니지만, 구체적으로, 상기 양극슬러리의 총 중량에 대하여 1 내지 50 중량%, 보다 좋게는 2 내지 20 중량%, 더욱 좋게는 3 내지 15 중량%로 포함될 수 있으나, 이

는 비한정적인 일예일 뿐 상기 수치범위에 제한받지 않는다.

[0115] 본 발명의 다른 일 실시예에 따른, 상기 도전재는 전극에 도전성을 부여하기 위해 사용되는 것으로서, 화학변화를 야기하지 않고 전자 전도성을 갖는 것이면 특별한 제한 없이 사용 가능하다. 구체적인 예로는 흑연; 카본 블랙, 아세틸렌블랙, 케첸블랙, 채널블랙, 퍼네이스 블랙, 램프 블랙, 서머 블랙, 탄소섬유, 탄소나노튜브, 탄소나노와이어, 그래핀 등의 탄소계 물질; 구리, 니켈, 알루미늄, 은 등의 금속 분말 또는 금속 섬유; 산화아연, 티탄산 칼륨 등의 도전성 위스키; 산화티탄 등의 도전성 금속산화물; 또는 폴리페닐렌 유도체 등의 전도성 고분자 등을 들 수 있으며, 이들 중 1종 단독 또는 2종 이상의 혼합물이 사용될 수 있으나, 이는 일 예시일 뿐 기공지된 도전재라면 제한되지 않는다.

[0116] 상기 도전재는 그 함량 범위가 크게 제한되는 것은 아니지만, 구체적으로, 상기 양극슬러리의 총 중량에 대하여 0 내지 50 중량%, 보다 좋게는 1 내지 30 중량%, 더욱 좋게는 3 내지 20 중량%로 포함될 수 있으나, 이는 비한정적인 일예일 뿐 상기 수치범위에 제한받지 않는다.

[0117] 또한, 상기 양극슬러리는 고분자바인더, 양극활물질 및 도전재의 혼합 및 분산을 위하여 용매를 더 포함할 수 있다. 상기 용매는 예를 들어, N,N-디메틸아미노프로필아민, 디에틸렌트리아민, N,N-디메틸포름아미드(DMF) 등의 아민계 용매; 테트라하이드로푸란 등의 에테르계 용매; 메틸에틸케톤 등의 케톤계 용매; 아세트산메틸 등의 에스테르계 용매; 디메틸아세트아미드, 1-메틸-2-피롤리돈(NMP)등의 아미드계 용매; 및 디메틸술폭시드(DMSO) 등에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합용매일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0118] 본 발명의 다른 일 실시예에 따른, 상기 양극슬러리의 코팅 두께는 10 내지 300 ㎛일 수 있으며, 보다 좋게는 10 내지 100 ㎛, 더욱 좋게는 10 내지 50 ㎛일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기와 같은 코팅 두께로 양극슬러리를 도포하면 리튬이온 전달 시 저항이 감소하여 전지 성능을 더욱 향상시킬 수 있다.

[0119] 한편, 본 발명의 다른 일 실시예에 따른 상기 집전체는 전기전도성을 가지고, 양극 재료에 통전이 가능한 재료라면 특별히 제한되지 않고 사용할 수 있다. 예를 들어, C, Ti, Cr, Mo, Ru, Rh, Ta, W, Os, Ir, Pt, Au 및 Al으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상을 사용할 수 있으며, 구체적으로, 집전체로서는 C, Al, 스테인리스강 등을 들 수 있으며, 더욱 구체적으로 비용 및 효율 측면에서 Al이 바람직하다. 상기 집전체 표면에 카본층이 코팅된 집전체를 사용할 수 있다. 상기 집전체의 형상은 크게 제한되는 것은 아니지만, 박막 기재 또는 발포금속, 매쉬, 직포, 부직포, 폼(foam) 등의 3차원 기재 등을 이용할 수 있으며, 이는 양극 슬러리가 집전체에 충분히 밀착하므로 고분자바인더의 함량이 낮더라도 높은 용량밀도의 전극을 얻을 수 있어 고율 및 충방전 특성에서 효과적이다.

[0120] 다음으로, b) 상기 양극, 분리막 및 음극이 순차적으로 개재된 전극 조립체를 제조하는 단계를 수행할 수 있으며, 이는 통상적인 방법에 따라 수행할 수 있다.

[0121] 다음으로, c) 전지 케이스에 상기 전극 조립체를 삽입하고, 리튬염, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 제1용매 및 상기 화학식 2로 표시되는 화합물을 포함하는 제2용매를 포함하는 난연성 또는 불연성 전해액을 주입하여 리튬이차전지를 제조하는 단계를 수행할 수 있다.

[0122] 이때, 상기 난연성 또는 불연성 전해액은 전술한 바와 동일함에 따라 중복설명은 생략하며, 전해액의 주입 방법은 통상적인 방법에 따라 수행할 수 있다.

[0124] 이하, 실시예를 통해 본 발명에 따른 리튬이차전지 및 이의 제조방법에 대하여 더욱 상세히 설명한다. 다만 하기 실시예는 본 발명을 상세히 설명하기 위한 하나의 참조일 뿐 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니며, 여러 형태로 구현될 수 있다.

[0125] 또한 달리 정의되지 않은 한, 모든 기술적 용어 및 과학적 용어는 본 발명이 속하는 당업자 중 하나에 의해 일반적으로 이해되는 의미와 동일한 의미를 갖는다. 본원에서 설명에 사용되는 용어는 단지 특정 실시예를 효과적으로 기술하기 위함이고 본 발명을 제한하는 것으로 의도되지 않는다. 또한 명세서에서 특별히 기재하지 않은 첨가물의 단위는 중량%일 수 있다.

[0127] 제조예

[0128] 난연성 또는 불연성 전해액의 제조

[0130] [실시예 1]

[0131] 2,2,2-트리플루오로에틸 아세테이트(TFEA) : 프로필렌 카보네이트(PC)를 7:3의 부피비로 혼합하여 혼합 유기용매를 준비하였다.

[0132] 상기 혼합 유기용매에 $LiPF_6$를 1.0M 농도가 되도록 첨가하여 1.0M $LiPF_6$/TFEA:PC 전해액을 제조하였다.

[0133] [실시예 2]

[0134] TFEA 대신 2,2,2-트리플루오로에틸 프로피오네이트(TFEP)를 사용한 것 외 모든 과정을 실시예 1과 동일하게 진행하였다.

[0135] [실시예 3]

[0136] TFEA 대신 2,2,2-트리플루오로에틸 부티레이트(TFEB)를 사용한 것 외 모든 과정을 실시예 1과 동일하게 진행하였다.

[0137] [실시예 4]

[0138] TFEA : PC를 7:3의 부피비로 혼합하고 플루오르에틸렌 카보네이트(FEC) 첨가제를 전해액 총 중량 중 2 중량%로 추가한 것 외 모든 과정을 실시예 1과 동일하게 진행하였다.

[0139] [실시예 5]

[0140] TFEA : PC를 7:3의 부피비로 혼합하고 비닐렌 카보네이트(VC) 첨가제를 전해액 총 중량 중 2 중량%로 추가한 것 외 모든 과정을 실시예 1과 동일하게 진행하였다

[0141] [실시예 6]

[0142] TFEA : 에틸렌 카보네이트(EC)를 7:3의 부피비로 혼합한 것 외 모든 과정을 제조예 1과 동일하게 진행하였다.

[0143] [실시예 7]

[0144] TFEA:PC를 9:1의 부피비로 혼합한 것 외 모든 과정을 실시예 1과 동일하게 진행하였다.

[0145] [실시예 8]

[0146] TFEA:PC를 8:2의 부피비로 혼합한 것 외 모든 과정을 실시예 1과 동일하게 진행하였다.

[0147] [실시예 9]

[0148] TFEA:PC를 6:4의 부피비로 혼합한 것 외 모든 과정을 실시예 1과 동일하게 진행하였다.

[0149] [실시예 10]

[0150] TFEA : 플루오로에틸 카보네이트(FEC)를 7:3의 부피비로 혼합한 것 외 모든 과정을 실시예 1과 동일하게 진행하였다.

[0152] [비교예 1]

[0153] 에틸렌 카보네이트(EC): 에틸메틸 카보네이트(EMC)를 3:7의 부피비로 혼합하여 혼합 유기용매를 준비하였으며, 실시예 1의 방법과 동일하게 전해질을 첨가하여 기존 상용 전해액인 1.0M $LiPF_6$/EC:EMC 전해액을 제조하였다.

[0154] [비교예 2]

[0155] EC:EMC를 3:7의 부피비로 혼합하고 FEC 첨가제를 2wt% 추가한 것 외 모든 과정을 비교예 1과 동일하게 진행하였다.

[0156] [비교예 3]

[0157] TFEA 대신 2,2,2-트리플루오로에틸 메틸카보네이트(FEMC)를 사용한 것 외 모든 과정을 실시예 4와 동일하게 진

행하였다.

[0158] [비교예 4]

[0159] TFEA 대신 다이-2,2,2-트리플루오로에틸 카보네이트(DFDEC)를 사용한 것 외 모든 과정을 실시예 4와 동일하게 진행하였다.

[0161] 상기 실시예 및 비교예들에 대한 구체적인 성분은 하기 표 1과 같다.

표 1

[0162]

	제1용매 (선형 에스테르)	제2용매 (환형 카보네이트)	부피비	첨가제 (No/Yes)
실시예 1	TFEA	PC	7:3	No
실시예 2	TFEP	(상동)	(상동)	No
실시예 3	TFEB	(상동)	(상동)	No
실시예 4	TFEA	(상동)	(상동)	Yes (2 wt% FEC)
실시예 5	(상동)	(상동)	(상동)	Yes(2 wt% VC))
실시예 6	(상동)	EC	(상동)	No
실시예 7	(상동)	PC	9:1	No
실시예 8	(상동)	(상동)	8:2	No
실시예 9	(상동)	(상동)	6:4	No
실시예 10	(상동)	FEC	7:3	No
비교예 1	EMC	EC	7:3	No
비교예 2	(상동)	(상동)	(상동)	Yes (2 wt% FEC)
비교예 3	FEMC	PC	(상동)	Yes(2 wt% FEC)
비교예 4	DFDEC	(상동)	(상동)	Yes(2 wt% FEC)

[0164] 실험예

[0165] 1) 자기소화시간(SET, 초/g)

[0166] 실시예 1 내지 9, 비교예 1 및 비교예 2에서 제조된 전해액 각각을 토치로 발화시키고, 토치 제거 후 전해액 무게(g)당 자기 소화 시간 (self-extinguishing time (초(second), s), SET)을 측정하였다. SET < 6인 경우 불연성, 6 < SET < 20인 경우 난연성, SET ≥ 20 인 경우 가연성으로 정의할 수 있다.

[0168] 2) 충방전 테스트 1

[0169] 리튬금속 음극, $LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O_2$ 양극, 실시예 1 내지 9, 및 비교예 1 내지 2에서 제조된 각 전해액 및 분리막으로 구성된 2016 코인 리튬금속전지 (하프셀)를 제작하였다.

[0170] 1C (1시간 충전)로 2.5-4.6 V 전압구간에서 리튬금속전지의 충방전 사이클을 100회 실시하여 무게당 방전용량(specific gravimetric capacity) 및 0.1C 화성조건에서의 초기 쿨롱효율(Coulombic efficiency)를 측정하였으며, 하기 계산식에 따라 용량유지율을 산출하였다.

[0171] 용량유지율(%) = (100회의 방전용량/1회의 방전용량) x 100

[0173] 3) 내부 계면저항 1

[0174] 충방전 사이클 1회 수행 후와 충방전 사이클 100회 수행 후의 리튬금속전지의 내부 계면저항을 전기화학 임피던스 분광법(EIS, electrochemical impedance spectroscopy)을 이용하여 측정하였으며, 그 결과를 나이퀴스트 선

도(Nyquist plot)로 그래프화하여 도 1에 도시하였다.

[0176] 구체적인 실험 결과는 하기 표 2와 같다.

표 2

[0177]

	전해액 특성 평가		Li//$LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O_2$ 리튬금속전지 충방전 테스트 1		
	SET (초/g)	불연성 여부	방전 용량 (1C) (mAh/g)	용량유지율 (1C) (%)	초기 쿨롱효율(%)
실시예 1	2.5	불연성	189	77	89
실시예 2	7.8	난연성	191	85	87
실시예 3	10.8	난연성	187	76	81
실시예 4	0	불연성	-	-	-
실시예 5	0	불연성	-	-	-
실시예 6	2.3	불연성	187	65	88
실시예 7	0	불연성	177	17	69
실시예 8	0	불연성	188	42	89
실시예 9	4	불연성	185	69	76
실시예 10	0	불연성	-	-	-
비교예 1	60	가연성	180	75	91
비교예 2	47	가연성	-	-	-
비교예 3	0	불연성	-	-	-
비교예 4	0	불연성	-	-	-

[0178] 상기 표 2에 기재된 바와 같이, 기존 상용 전해액인 비교예 1과 2의 전해액은 자기소화시간이 각각 60 초/g과 47 초/g으로 측정되어 가연성 성질을 보였다. 비교예 3과 4의 전해액은 자기소화시간이 모두 0 초/g로 측정되어 불연성 성질을 보였다.

[0179] 반면, 실시예 1 내지 9의 전해액은 가연성 물질로 알려진 PC가 10 내지 40 부피% 포함되었음에도 불구하고, 자기소화시간이 20 초/g 미만으로 측정되어 불연성 및 난연성 성질을 가짐을 확인할 수 있었다.

[0180] 특히, 실시예 1 및 2는 Li//$LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O_2$ 리튬금속전지(하프셀)에서 1C 방전 용량이 189 mAh/g 이상, 1C 용량유지율이 77 % 이상, 초기 쿨롱 효율이 87% 이상으로 측정되어 불연성 성질을 가짐에도 뛰어난 전지 특성을 나타냈다. 도 1에서 보는 바와 같이 실시예 1의 하프셀은 비교예 1 대비, 100 충방전 사이클 동안 계면저항 증가를 억제시키는 효과가 있었다.

[0181] 다만, 제1용매와 제2용매의 혼합 비율을 달리한 실시예 7 내지 9의 경우, 불연성 성질은 가졌으나, 실시예 1 및 2 대비 전지 특성이 감소하였다.

[0183] 4) 충방전 테스트 2

[0184] 흑연 음극, $LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O_2$ 양극, 실시예 4 내지 5 및 비교예 2에서 제조된 전해액 및 분리막으로 구성된 2032 코인 리튬이온전지 (풀셀)를 제작하였다.

[0185] 1C (1시간 충전)로 2.5 내지 4.5 V 전압구간에서 상기 전해액을 포함하는 리튬전지의 충방전 사이클을 100회 실시하여 무게당 방전용량(specific gravimetric capacity) 및 0.1C 화성조건에서의 초기 쿨롱효율(Coulombic efficiency)를 측정하였다.

[0187] 5) 충방전 테스트 3

[0188] 흑연 음극, $LiNi_{0.82}Co_{0.11}Mn_{0.0702}O_2$ 양극, 실시예 4 내지 5 및 비교예 2 내지 4에서 제조된 전해액 및 분리막으로 구성된 2032 코인 리튬이온전지(풀셀)를 제작하였다.

[0189] 3C (20분 충전)로 2.7 내지 4.3 V 전압구간에서 상기 전해액을 포함하는 리튬전지의 충방전 사이클을 100회 실시하여 무게당 방전용량(specific gravimetric capacity) 및 0.1C 화성조건에서의 초기 쿨롱효율(Coulombic efficiency)를 측정하였다.

[0190] 실험 결과는 하기 표 3과 같다.

표 3

[0191]

	흑연//$LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O_2$ 리튬이온전지			흑연//$LiNi_{0.82}Co_{0.11}Mn_{0.0702}O_2$ 리튬이온전지		
	방전 용량 (1C) (mAh/g)	용량유지율 (1C) (%)	초기 쿨롱효율 (%)	방전 용량 (3C) (mAh/g)	용량유지율 (3C) (%)	초기 쿨롱효율 (%)
실시예 4	192	89	88	192	86	83
실시예 5	184	80	87	-	-	-
비교예 1	181	44	84	-	-	-
비교예 2	196	68	86	195	27	78
비교예 3	-	-	-	165	75	81
비교예 4	-	-	-	156	6	64

[0192] 상기 표 3에 기재된 바와 같이, 실시예 4 및 5의 전해액은 흑연//$LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O_2$ 및 흑연//$LiNi_{0.82}Co_{0.11}Mn_{0.0702}O_2$ 리튬이온전지(풀셀)에서 기존 상용 전해액인 비교예 1 내지 4의 전해액 대비, 1C 및 3C 조건에서 용량 또는 용량유지율, 쿨롱효율 등 전지 특성이 향상되었다. 특히, 상기 표 3에 기재된 실시예 4가 3C (20분 충전) 조건에서의 전지 특성이 크게 향상되는데, 기존 상용 전해액인 비교예 2 뿐만 아니라 비교예 3 및 4보다 용량 또는 용량유지율, 쿨롱 효율 등 전지 특성이 향상되었다. 이는 본 발명 전해액 사용으로 전지의 빠른 충전이 가능하며 충전속도가 빠른 조건에서도 전지 수명이 향상됨을 나타낸다.

[0194] 6) 충방전 테스트 4

[0195] 고로딩의 흑연 음극, $LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O_2$ 양극 (면적 당 활물질: 17.6 mg/cm^2), 실시예 4 및 비교예 2에서 제조된 전해액 및 분리막으로 구성된 2032 코인 리튬이온전지(풀셀)를 제작하였다.

[0196] 2C (30분 충전)로 2.5 내지 4.5 V 고전압 충전전압 구간에서 상기 전해액을 포함하는 리튬이온전지 충방전 사이클을 500회 실시하여 무게당 방전용량(specific gravimetric capacity) 및 0.1C 화성조건에서의 초기 쿨롱효율(Coulombic efficiency)를 측정하였으며, 하기 계산식에 따라 용량유지율을 산출하였다.

[0197] 용량유지율(%) = (500회의 방전용량/1회의 방전용량) x 100

[0199] 7) 내부 계면저항 2

[0200] 충방전 사이클 500회 수행 후의 리튬이온전지의 내부 계면저항을 EIS를 이용하여 측정하였으며, 그 결과를 나이퀴스트 선도(Nyquist plot)로 그래프화하여 도 2에 도시하였다.

[0201] 실험 결과는 도 2 및 하기 표 4와 같다.

표 4

[0202]

	흑연//$LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O_2$ 리튬이온전지		
	방전 용량 (2C) (mAh/g)	용량유지율 (2C) (%)	초기 쿨롱효율 (%)
실시예 4	142	52	77
비교예 2	130	6	88

[0203] 상기 표 4에 기재된 바와 같이, 실시예 4의 전해액은 고로딩의 흑연//$LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O_2$ 리튬이온전지 (풀셀)에서 기존 상용 전해액인 비교예 2의 전해액 대비, 2C (30분 충전) 조건에서 용량과 용량유지율 등 전지 특성이 향상되었다. 이는 본 발명 전해액 사용으로 상용화 수준의 고로딩 활물질로 제조된 전지에서도 충전속도 향상이 가능하며 빠른 충전 조건에서 전지 수명이 향상됨을 나타낸다. 또한, 도 2에서 보는 바와 같이 실시예 4의 풀셀은 비교예 2 대비, 2C 조건으로 500 충방전 사이클 동안 기존 상용 전해액 대비 계면저항 증가를 억제하는 효과가 있었다.

[0205] 8) 충방전 테스트 5

[0206] 고로딩의 실리콘 옥사이드(SiO) (5 중량%)-흑연 복합 음극, $LiNi_{0.88}Co_{0.08}Mn_{0.04}O_2$ 양극 (면적 당 활물질: 18 mg/cm^2), 실시예 10 및 비교예 2에서 제조된 전해액 및 분리막으로 구성된 2032 코인 리튬이온전지(풀셀)를 제작하였다.

[0207] 1C (1시간 충전)로 2.5-4.35 V 고전압 전압구간에서 상기 전해액을 포함하는 리튬이온전지의 충방전 사이클을 100회 실시하여 무게당 방전용량(specific gravimetric capacity) 및 0.1C 화성조건에서의 초기 쿨롱효율(Coulombic efficiency)를 측정하였으며, 하기 계산식에 따라 용량유지율을 산출하였다.

[0208] 용량유지율(%) = (400회의 방전용량/1회의 방전용량) x 100

표 5

[0209]

	SiO-흑연//$LiNi_{0.88}Co_{0.08}Mn_{0.04}O_2$ 리튬이온전지		
	방전 용량 (1C) (mAh/g)	용량유지율 (1C) (%)	초기 쿨롱효율 (%)
실시예 10	192	88	86
비교예 2	188	72	82

[0210] 상기 표 5에 기재된 바와 같이, 실시예 10의 전해액은 고로딩의 SiO-흑연 복합//$LiNi_{0.88}Co_{0.08}Mn_{0.04}O_2$ 리튬이온전지(풀셀)에서 기존 상용 전해액인 비교예 2의 전해액 대비, 1C (1시간 충전) 조건에서 용량과 용량유지율, 초기 쿨롱효율 등 전지 특성이 향상되었다. 이는 본 발명 전해액 사용으로 고용량 실리콘 산화물-흑연 복합 음극활물질이 상용화 수준의 고로딩으로 적용된 고에너지밀도 전지의 특성과 전지 수명이 향상됨을 나타낸다.

[0212] 9) 충방전 테스트 6

[0213] 흑연 음극, $LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2$ 양극, 실시예 4 및 비교예 2에서 제조된 전해액 및 분리막으로 구성된 730 mAh 파우치 리튬이온전지를 제작하였다.

[0214] 1C (1시간 충전)로 2.7-4.3 V 고전압 전압구간에서 상기 전해액을 포함하는 파우치 리튬이온전지의 충방전 사이클을 400회 실시하여 방전용량(discharge capacity) 및 0.1C 화성조건에서의 초기 쿨롱효율(Coulombic efficiency)를 측정하였으며, 하기 계산식에 따라 용량유지율을 산출하였다.

[0215] 용량유지율(%) = (400회의 방전용량/1회의 방전용량) x 100

[0217] 10) 파우치 전지 내부 저항

[0218] 충방전 사이클 1회 수행 후와 충방전 사이클 400회 수행 후의 파우치 리튬이온전지의 내부 저항을 전기화학적 방법인 direct current-internal resistance (DC-IR)을 이용하여 측정하였다.

[0219] 실험 결과는 하기 표 6과 같다.

표 6

[0220]

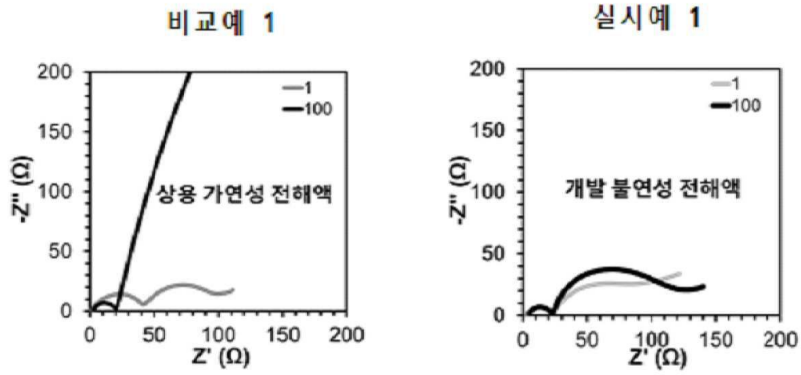
	흑연//$LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2$ 파우치 리튬이온전지				
	방전 용량 (1C) (mAh)	용량유지율 (1C) (%)	초기 쿨롱효율 (%)	DC-IR 내부 저항 (Ω)	
				사이클 1회	사이클 400회
실시예 4	732	82	86	0.32	0.38
비교예 2	633	56	80	0.21	0.60

[0221] 상기 표 6에 기재된 바와 같이, 실시예 4의 전해액은 흑연//$LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2$ 730 mAh 파우치 리튬이온전지에서 기존 상용 전해액인 비교예 2의 전해액 대비, 초기 방전 용량과 용량유지율, 그리고 초기 쿨롱효율 등 모든 전지 특성이 향상되었다. 이는 본 발명 전해액 사용으로 상용화 수준의 파우치 전지의 용량이 증가하고, 용량 유지율 및 수명 또한 향상됨을 확인하였다. 또한, DC-IR을 통하여 측정된 전지의 내부 저항은 비교예 2의 전해액 사용시 약 3배 증가하는 반면, 실시예 4의 전해액을 사용한 파우치 전지의 저항 변화가 억제되는 효과를 확인하였다.

[0223] 이상에서 본 발명의 바람직한 실시예에 대하여 상세하게 설명하였지만 본 발명의 권리범위는 이에 한정되는 것은 아니고 다음의 청구범위에서 정의하고 있는 본 발명의 기본 개념을 이용한 당업자의 여러 변형 및 개량 형태 또한 본 발명의 권리범위에 속하는 것이다.

도면

도면1



도면2

