(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0061586
(43) 공개일자 2022년05월13일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 10/0567 (2010.01) *H01M 10/052* (2010.01)
H01M 10/0525 (2010.01) *H01M 4/525* (2010.01)
(52) CPC특허분류
H01M 10/0567 (2013.01)
H01M 10/052 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2020-0147719
(22) 출원일자 2020년11월06일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
현대자동차주식회사
서울특별시 서초구 헌릉로 12 (양재동)
기아 주식회사
서울특별시 서초구 헌릉로 12 (양재동)
울산과학기술원
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(72) 발명자
김고은
충청북도 청주시 흥덕구 오송읍 만수길 31-5, 301호
반성호
경기도 화성시 동탄문화센터로 38, 418동 1703호 (솔빛마을 서해그랑블아파트)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인 신세기

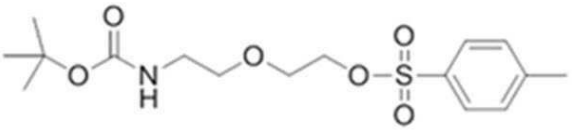
전체 청구항 수 : 총 9 항

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

(57) 요 약

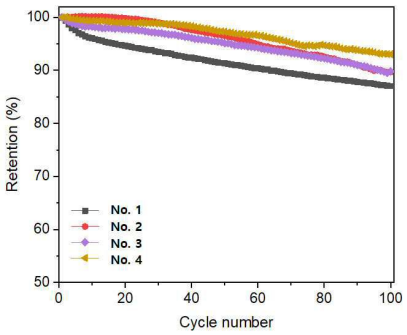
본 발명은 리튬 이차전지용 전해액 및 이를 포함하는 리튬 이차전지에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 리튬 이차전지의 수명특성 및 출력특성을 향상시킬 수 있는 리튬 이차전지용 전해액 및 이를 포함하는 리튬 이차전지에 관한 것이다.

본 발명의 일 실시형태에 따른 리튬 이차전지용 전해액은 리튬염, 용매 및 기능성 첨가제로 이루어지는 리튬 이차전지용 전해액으로서, 상기 기능성 첨가제는 하기의 [식 1]로 표현되는 2-(2'((Tert-Butoxycarbonyl)amino)ethoxy)-ethyl p-methylbenzenesulfonate인 제 1 양극피막 첨가제를 포함하는 것을 특징으로 한다.



..... [식 1]

대 표 도



(52) CPC특허분류
H01M 10/0525 (2013.01)
H01M 4/525 (2013.01)
(72) 발명자
이윤성
경기도 수원시 권선구 동수원로145번길 23, 413동 1103호 (수원아이파크시티4단지)
오승민
인천광역시 연수구 신송로118번길 6, 113동 203호 (송도풍림아이원1단지아파트)
김익규
경기도 광명시 오리로 801, 107동 2501호 (이편한세상센트레빌아파트)
곽상규
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
최남순
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
홍성유
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
김우겸
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
황대연
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
문현규
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

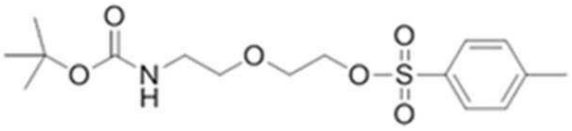
명 세 서

청구범위

청구항 1

리튬염, 용매 및 기능성 첨가제로 이루어지는 리튬 이차전지용 전해액으로서,

상기 기능성 첨가제는 하기의 [식 1]로 표현되는 2-(2'((Tert-Butoxycarbonyl)amino)ethoxy)-ethyl p-methylbenzenesulfonate인 제 1 양극피막 첨가제를 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 전해액.



..... [식 1]

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 제 1 양극피막 첨가제는 전해액 중량 대비 0.5 ~ 2.0wt%인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 전해액.

청구항 3

청구항 1에 있어서,

상기 기능성 첨가제는 Vinylene Carbonate(VC)인 제 1 음극피막 첨가제, Fluoroethylene Ccarbonate(FEC)인 제 2 음극피막 첨가제 및 $LiPO_2F_2$인 제 2 양극피막 첨가제 중 1종 또는 2종 이상을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 전해액.

청구항 4

청구항 3에 있어서,

상기 제 1 음극피막 첨가제, 제 2 음극피막 첨가제 및 제 2 양극피막 첨가제 중 선택되는 기능성 첨가제는 각각 전해액 중량 대비 0.5 ~ 3.0wt% 첨가되는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 전해액.

청구항 5

청구항 1에 있어서,

상기 리튬염은 $LiPF_6$, $LiBF_4$, $LiClO_4$, LiCl, LiBr, LiI, $LiB_{10}Cl_{10}$, $LiCF_3SO_3$, $LiCF_3CO_2$, $LiAsF_6$, $LiSbF_6$, $LiAlCl_4$, CH_3SO_3Li, CF_3SO_3Li, $LiN(SO_2C_2F_5)_2$, $Li(CF_3SO_2)_2N$, $LiC_4F_9SO_3$, $LiB(C_6H_5)_4$, $Li(SO_2F)_2N$ (LiFSI) 및 $(CF_3SO_2)_2NLi$로 이루어진 군에서 선택되는 1종 또는 2종 이상이 혼합된 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 전해액.

청구항 6

청구항 1에 있어서,

상기 용매는 카보네이트계 용매, 에스터계 용매, 에테르계 용매 또는 케톤계 용매로 이루어진 군에서 선택되는 1종 또는 2종 이상이 혼합된 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 전해액.

청구항 7

청구항 1의 전해액을 포함하는 리튬 이차전지.

청구항 8

청구항 7에 있어서,

Ni, Co 및 Mn으로 이루어진 양극활물질을 포함하는 양극;

탄소(C)계 또는 실리콘(Si)계 중 선택되는 1종 또는 2종 이상의 음극활물질을 포함하는 음극;

상기 양극과 음극 사이에 개재되는 분리막을 더 포함하는 리튬 이차전지.

청구항 9

청구항 8에 있어서,

상기 양극은 Ni의 함량이 80wt% 이상인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 리튬 이차전지용 전해액 및 이를 포함하는 리튬 이차전지에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 리튬 이차전지의 수명특성 및 출력특성을 향상시킬 수 있는 리튬 이차전지용 전해액 및 이를 포함하는 리튬 이차전지에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0003] 리튬 이차전지는 충전시 리튬을 제공하는 양극과 리튬을 받아들이는 음극, 리튬이온 전달 매개체인 전해질, 양극과 음극을 분리시키는 분리막으로 이루어진 에너지 저장기기로서, 양극 및 음극에서 리튬 이온이 인터칼레이션(intercalation)/디인터칼레이션(deintercalation)될 때의 화학전위(chemical potential)의 변화에 의하여 전기 에너지를 생성 및 저장시킨다.

[0004] 이러한 리튬 이차전지는 휴대용 전자기기에 주로 사용되었지만, 최근에는 전기자동차(Electric Vehicle, EV) 및 하이브리드 전기차(Hybrid Electric Vehicle, HEV)가 상용화되면서 전기자동차 및 하이브리드 전기차의 에너지 저장수단으로도 리튬 이차전지가 사용되고 있다.

[0005] 한편, 전기자동차의 주행거리 증가를 위해서 리튬 이차전지의 에너지밀도를 증가시키는 것에 대한 연구가 이루어지고 있고, 리튬 이차전지의 에너지밀도 증가는 양극의 고용량화를 통하여 가능하다.

[0006] 고에너지밀도를 갖는 리튬 이차전지의 개발을 위해서는 양극, 음극, 분리막 및 전해액과 같은 기존 리튬 이차전지용 소재의 성능 한계를 극복할 수 있는 신규 소재의 개발이 요구된다.

[0007] 특히, 전지의 에너지밀도는 양극 및 음극 소재의 특성에 크게 의존하며 개발된 양극 및 음극 소재가 우수한 전기화학적 성능을 보이기 위해서는 적합한 전해액 개발이 반드시 수반되어야 한다.

[0008] 고용량 양극 활물질인 층상계 Nickel(Ni)-rich $LiNi_{1-x-y}Co_xMn_yO_2$ (NCM; 1-x-y≥0.6)산화물에서, Ni 함량 증가 또는 충전전압의 고전압향을 통해 양극 용량 증가가 가능하나, 양극 표면에 존재하는 잔류리튬 (Li_2CO_3 및 LiOH)

성분은 전해액 분해를 촉진하고 전해액과의 계면 반응성 증가에 따른 열화 속도 또한 증가하여 충방전 성능이 빠르게 퇴화하는 문제가 있었다.

[0009] 따라서 양극-전해액 및 음극-전해액 계면 제어기술이 매우 중요하며 이를 위해 전기화학적 및 화학적으로 안정한 피막을 형성할 수 있는 첨가제 기술의 도입이 요구되는 있는 실정이다.

[0011] 상기의 배경기술로서 설명된 내용은 본 발명에 대한 배경을 이해하기 위한 것일 뿐, 이 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 이미 알려진 종래기술에 해당함을 인정하는 것으로 받아들여져서는 안 될 것이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0013] (특허문헌 0001) 공개특허공보 제10-2019-0092149호 (2019.08.07)

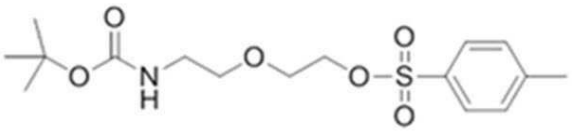
발명의 내용

해결하려는 과제

[0014] 본 발명은 리튬 이차전지의 수명특성 및 출력특성을 향상시킬 수 있는 리튬 이차전지용 전해액 및 이를 포함하는 리튬 이차전지를 제공한다.

과제의 해결 수단

[0016] 본 발명의 일 실시형태에 따른 리튬 이차전지용 전해액은 리튬염, 용매 및 기능성 첨가제로 이루어지는 리튬 이차전지용 전해액으로서, 상기 기능성 첨가제는 하기의 [식 1]로 표현되는 2-(2'((Tert-Butoxycarbonyl)amino)ethoxy)-ethyl p-methylbenzenesulfonate인 제 1 양극피막 첨가제를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0017]  ····· [식 1]

[0018] 상기 제 1 양극피막 첨가제는 전해액 중량 대비 0.5 ~ 2.0wt%인 것을 특징으로 한다.

[0019] 상기 기능성 첨가제는 Vinylene Carbonate(VC)인 제 1 음극피막 첨가제, Fluoroethylene Ccarbonate(FEC)인 제 2 음극피막 첨가제 및 $LiPO_2F_2$인 제 2 양극피막 첨가제 중 1종 또는 2종 이상을 더 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0020] 상기 제 1 음극피막 첨가제, 제 2 음극피막 첨가제 및 제 2 양극피막 첨가제 중 선택되는 기능성 첨가제는 각각 전해액 중량 대비 0.5 ~ 3.0wt% 첨가되는 것을 특징으로 한다.

[0021] 상기 리튬염은 $LiPF_6$, $LiBF_4$, $LiClO_4$, LiCl, LiBr, LiI, $LiB_{10}Cl_{10}$, $LiCF_3SO_3$, $LiCF_3CO_2$, $LiAsF_6$, $LiSbF_6$, $LiAlCl_4$, CH_3SO_3Li, CF_3SO_3Li, $LiN(SO_2C_2F_5)_2$, $Li(CF_3SO_2)_2N$, $LiC_4F_9SO_3$, $LiB(C_6H_5)_4$, $Li(SO_2F)_2N$ (LiFSI) 및 $(CF_3SO_2)_2NLi$로 이루어진 군에서 선택되는 1종 또는 2종 이상이 혼합된 것을 특징으로 한다.

[0022] 상기 용매는 카보네이트계 용매, 에스터계 용매, 에테르계 용매 또는 케톤계 용매로 이루어진 군에서 선택되는 1종 또는 2종 이상이 혼합된 것을 특징으로 한다.

[0024] 한편, 본 발명의 일 실시형태에 따른 리튬 이차전지는 전술된 전해액을 포함한다. 그리고, Ni, Co 및 Mn으로 이루어진 양극활물질을 포함하는 양극; 탄소(C)계 또는 실리콘(Si)계 중 선택되는 1종 또는 2종 이상의 음극활물질을 포함하는 음극; 상기 양극과 음극 사이에 개재되는 분리막을 더 포함한다.

[0025] 상기 양극은 Ni의 함량이 80wt% 이상인 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

[0027] 본 발명의 실시예에 따르면, 전해액에 의해 양극활물질의 표면에 보호층을 형성하여 셀의 열화를 억제할 수 있고, 이에 따라 리튬 이차전지의 수명을 증대시킬 수 있는 효과를 기대할 수 있다.

[0028] 그리고, 고온에서의 수명 안정성을 확보하여 배터리 상품성을 향상시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0030] 도 1 및 도 2는 실시예 및 비교예의 수명특성을 평가한 실험의 결과를 보여주는 그래프이고,

도 3는 실시예 및 비교예의 산화안정성을 평가한 실험의 결과를 보여주는 그래프이며,

도 4 및 도 5는 실시예 및 비교예의 수명특성을 평가한 실험의 결과를 보여주는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0031] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시예를 더욱 상세히 설명하기로 한다. 그러나 본 발명은 이하에서 개시되는 실시예에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 것이며, 단지 본 실시예들은 본 발명의 개시가 완전하도록 하며, 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이다.

[0033] 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차전지용 전해액은 리튬 이차전지에 적용되는 전해질을 형성하는 물질로서, 리튬염, 용매 및 기능성 첨가제로 이루어진다.

[0034] 리튬염은 $LiPF_6$, $LiBF_4$, $LiClO_4$, LiCl, LiBr, LiI, $LiB_{10}Cl_{10}$, $LiCF_3SO_3$, $LiCF_3CO_2$, $LiAsF_6$, $LiSbF_6$, $LiAlCl_4$, CH_3SO_3Li, CF_3SO_3Li, $LiN(SO_2C_2F_5)_2$, $Li(CF_3SO_2)_2N$, $LiC_4F_9SO_3$, $LiB(C_6H_5)_4$, $Li(SO_2F)_2N$ (LiFSI) 및 $(CF_3SO_2)_2NLi$로 이루어진 군에서 선택되는 1종 또는 2종 이상이 혼합된 혼합물일 수 있다.

[0035] 이때 리튬염은 전해액에서 총량이 0.1 ~ 3.0몰, 바람직하게는 0.1 ~ 1.2몰의 농도로 존재할 수 있다.

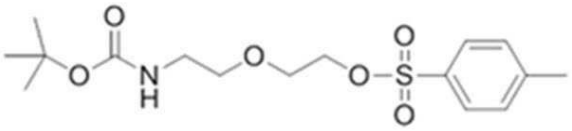
[0036] 그리고, 용매는 카보네이트계 용매, 에스터계 용매, 에테르계 용매 또는 케톤계 용매로 이루어진 군에서 선택되는 1종 또는 2종 이상이 혼합된 것을 사용할 수 있다.

[0037] 이때 카보네이트로계 용매는 디메틸 카보네이트(DMC), 디에틸 카보네이트(DEC), 디프로필 카보네이트(DPC), 메틸프로필 카보네이트(MPC), 에틸프로필 카보네이트(EPC), 에틸메틸 카보네이트(EMC), 에틸렌 카보네이트(EC), 프로필렌 카보네이트(PC), 부틸렌 카보네이트(BC), 플루오로에틸렌 카보네이트(FEC), 비닐렌 카보네이트(VC) 등이 사용될 수 있다. 그리고, 에스터계 용매로는 γ-부티로락톤(GBL), n-메틸 아세테이트, n-에틸 아세테이트, n-프로필 아세테이트 등이 사용될 수 있으며, 에테르계 용매로는 디부틸 에테르 등이 사용될 수 있으나 이들에 한정되는 것은 아니다.

[0038] 또한, 용매는 방향족 탄화수소계 유기 용매를 더 포함할 수 있다. 방향족 탄화수소계 유기 용매의 구체적인 예로는 벤젠, 플루오로벤젠, 브로모벤젠, 클로로벤젠, 사이클로헥실벤젠, 이소프로필벤젠, n-부틸벤젠, 옥틸벤젠, 톨루엔, 자일렌, 메시틸렌 등이 사용될 수 있으며, 단독 또는 혼합하여 사용될 수 있다.

[0040] 한편, 본 발명의 일 실시예에 따른 전해액에 첨가되는 기능성 첨가제로는 하기의 [식 1]로 표현되는 2-(2'((Tert-Butoxycarbonyl)amino)ethoxy)-ethyl p-methylbenzenesulfonate(이하, "Additive 1"라고 지칭함)인

제 1 양극피막 첨가제를 사용할 수 있다.

[0041]  ····· [식 1]

[0042] 이때, 2-(2'((Tert-Butoxycarbonyl)amino)ethoxy)-ethyl p-methylbenzenesulfonate(Additive 1)인 제 1 양극피막 첨가제는 양극활물질 표면에 Li이온 전도성 물질의 피막을 형성하여 수명특성을 향상시키는 역할을 한다.

[0043] 부연하자면, 제 1 양극피막 첨가제(Additive 1)는 양극 표면에 $R\text{-}SO_3^-Li^+$와 같은 이온성 피막 성분의 피막을 형성하여 리튬 이온의 이동이 용이하도록 한다. 그리고, 이러한 S-O계 피막 성분은 열안정성이 우수하여 고온에서의 수명특성을 향상시킬 수 있다. 또한, 양극 표면에 형성되는 피막으로 인해 전해액에 의한 산화 분해를 억제할 수 있다.

[0044] 그리고, 제 1 양극피막 첨가제는 전해액 중량 대비 0.5 ~ 2.0wt%로 첨가되는 것이 바람직하다.

[0045] 만약, 제 1 양극피막 첨가제의 첨가량이 0.5wt%보다 적은 경우에는 양극활물질의 표면에 충분한 표면 보호 피막의 형성이 어려워져서 기대되는 효과가 미비한 문제가 있고, 2.0wt%보다 많은 경우에는 표면 보호 피막이 과다하게 형성되면서 셀 저항이 커져서 오히려 셀의 수명이 저하되는 문제가 발생할 수 있다.

[0047] 한편, 기능성 첨가제로는 음극에 피막을 형성하는 역할을 하는 음극피막 첨가제와 양극에 피막을 형성하는 역할을 하는 제 2 양극피막 첨가제 중 1종 또는 2종 이상을 선택적으로 사용할 수 있다.

[0048] 예를 들어 음극피막 첨가제로는 제 1 음극피막 첨가제인 Vinylene Carbonate(이하, "VC"라고 지칭함)를 사용하거나, 제 2 음극피막 첨가제인 Fluoroethylene Ccarbonate(이하, "FEC"라고 지칭함)를 사용할 수 있다. 그리고, 제 2 양극피막 첨가제로는 $LiPO_2F_2$를 사용할 수 있다.

[0049] 그리고, 제 1 음극피막 첨가제, 제 2 음극피막 첨가제 및 제 2 양극피막 첨가제 중 선택되는 기능성 첨가제는 각각 전해액 중량 대비 0.5 ~ 3.0wt% 첨가되는 것이 바람직하다.

[0050] 이때 선택되는 제 1 음극피막 첨가제, 제 2 음극피막 첨가제 및 제 2 양극피막 첨가제는 각각 전해액 중량 대비 0.5 ~ 3.0wt%를 첨가하는 것이 바람직하다.

[0051] 만약, 선택되는 제 1 음극피막 첨가제, 제 2 음극피막 첨가제 및 제 2 양극피막 첨가제의 첨가량이 0.5wt%보다 적은 경우에는 셀의 장기 수명특성이 저하되는 문제가 있고, 3.0wt%보다 많은 경우에는 과다한 표면 보호층의 형성으로 인해 셀 저항이 커져서 배터리 출력이 저하되는 문제가 발생할 수 있다.

[0053] 한편, 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차전지는 전술된 전해액과 함께 양극, 음극 및 분리막으로 이루어진다.

[0054] 양극은 Ni, Co 및 Mn으로 이루어진 NCM계 양극활물질을 포함하여 이루어진다. 특히 본 실시예에서 양극에 포함되는 양극활물질은 Ni을 80wt% 이상 함유하는 NCM계 양극활물질로만 구성되는 것이 바람직하다.

[0055] 그리고, 음극은 탄소(C)계 또는 실리콘(Si)계 중 선택되는 1종 또는 2종 이상의 음극활물질을 포함하여 이루어진다.

[0056] 탄소(C)계 음극활물질은 인조흑연, 천연흑연, 흑연화탄소 섬유, 흑연화 메조카본 마이크로비드, 플러렌(fullerene) 및 비정질탄소로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 물질을 사용할 수 있다.

[0057] 그리고, 실리콘(Si)계 음극 활물질은 실리콘 산화물, 실리콘 입자 및 실리콘 합금 입자 등을 포함한다.

[0058] 한편, 양극 및 음극은 각각의 활물질과 함께 도전재, 바인더 및 용매를 혼합하여 전극 슬러리를 제조한 다음, 전류 집전체 상에 전극 슬러리를 직접 코팅 및 건조하여 제조한다. 이때 전류 집전체로는 알루미늄(Al)을 사용할 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다. 이와 같은 전극 제조 방법은 당해 분야에 널리 알려진 내용이므로 본 명세서에서 상세한 설명은 생략하기로 한다.

[0059] 바인더로는 각각의 활물질 입자들을 서로 잘 부착시키거나 전류 집전체에 잘 부착시키는 역할을 하며, 예를 들어 폴리비닐알콜, 카르복시메틸셀룰로즈, 히드록시프로필셀룰로즈, 디아세틸셀룰로즈, 폴리비닐클로라이드, 카르복실화된 폴리비닐클로라이드, 폴리비닐플루오라이드, 에틸렌 옥사이드를 포함하는 폴리머, 폴리비닐피롤리돈, 폴리우레탄, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 스티렌부타디엔 러버, 아크릴레이티드 스티렌부타디엔 러버, 에폭시 수지, 나일론 등을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0060] 또한, 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.

[0061] 분리막은 양극 및 음극 사이의 단락을 방지하고 리튬 이온의 이동통로를 제공한다. 이러한 분리막은 폴리프로필렌, 폴리에틸렌, 폴리에틸렌/폴리프로필렌, 폴리에틸렌/폴리프로필렌/폴리에틸렌, 폴리프로필렌/폴리에틸렌/폴리프로필렌 등의 폴리올레핀계 고분자막 또는 이들의 다중막, 미세다공성 필름, 직포 및 부직포와 같은 공지된 것이 사용될 수 있다. 또한 다공성의 폴리올레핀 필름에 안정성이 우수한 수지가 코팅된 필름이 사용될 수도 있다.

[0063] 이하, 본 발명의 실시예 및 비교예를 통하여 본 발명을 설명한다.

[0064] <실험1> 음극으로 Graphite를 사용한 경우에 대하여 기능성 첨가제 종류에 따른 고온(45℃)에서의 셀 저항 및 고온수명 특성 실험

[0065] 음극으로 그라파이트(Graphite)를 사용한 경우에, 전해액에 첨가되는 기능성 첨가제의 종류에 따른 셀 저항 및 고온수명 특성을 알아보기 위하여 하기의 표 1과 같이 기능성 첨가제의 종류를 변경하면서 고온(45℃)에서 초기 셀 저항 및 100 cycle 충방전 시 충전유지율(Discharge Retention)을 측정하였고, 그 결과를 표 1과 도 1에 나타내었다.

[0066] 이때 싸이클은 Cut-off: 2.5 - 4.2V, C-rate: 1C 및 온도: 45℃로 실시하였고, 전해액을 제조하는데 사용된 리튬염은 1M $LiPF_6$를 사용하였으며, 용매로는 에틸렌 카보네이트(EC):에틸메틸 카보네이트(EMC):디에틸 카보네이트(DEC)를 25:45:30의 부피비로 혼합한 용매를 사용하였다.

[0067] 그리고, 양극으로는 NCM811를 사용하였고, 음극으로는 그라파이트(Graphite)를 사용하였다.

표 1

[0068]

구분		첨가제			초기 셀 저항 (%)	고온수명 (%)@100cyc
		VC	$LiPO_2F_2$	Additive 1		
No. 1	비교예	-	-	-	100	87.0
No. 2	비교예	1.0	-	-	105	89.7
No. 3	비교예	1.0	0.5	-	107	89.8
No. 4	실시예	1.0	-	0.5	97	93.0

[0069] 표 1 및 도 1에서 확인할 수 있듯이, 전해액에 첨가제를 첨가하지 않은 경우인 No.1보다 종래의 일반적인 기능성 첨가제인 VC 및 $LiPO_2F_2$를 첨가한 No. 2 및 No. 3에서 고온수명이 향상된 것을 확인할 수 있었다. 특히, 종래의 일반적인 첨가제인 제 1 음극피막 첨가제(VC)와 제 2 양극피막 첨가제인 $LiPO_2F_2$를 첨가한 No. 3보다 종래의 일반적인 첨가제인 제 1 음극피막 첨가제(VC)와 본 발명에 따른 제 1 양극피막 첨가제(Additive 1)를 첨가한 No. 4에서 고온수명이 더욱 향상된 것을 확인할 수 있다.

[0071] <실험2> 음극으로 Si-Graphite를 사용한 경우에 대하여 기능성 첨가제 종류에 따른 고온(45℃)에서의 셀 저항 및 고온수명 특성 실험

[0072] 음극으로 Si-그라파이트(Graphite)를 사용한 경우에, 전해액에 첨가되는 기능성 첨가제의 종류에 따른 셀 저항

및 고온수명 특성을 알아보기 위하여 하기의 표 2와 같이 기능성 첨가제의 종류를 변경하면서 고온(45℃)에서 초기 셀 저항 및 50 cycle 충방전 시 충전유지율(Discharge Retention)을 측정하였고, 그 결과를 표 2와 도 2에 나타내었다.

[0073] 이때 싸이클은 Cut-off: 2.5 - 4.2V, C-rate: 0.5C 및 온도: 45℃로 실시하였고, 전해액을 제조하는데 사용된 리튬염은 1M $LiPF_6$를 사용하였으며, 용매로는 에틸렌 카보네이트(EC):에틸메틸 카보네이트(EMC):디에틸 카보네이트(DEC)를 25:45:30의 부피비로 혼합한 용매를 사용하였다.

[0074] 그리고, 양극으로는 NCM811를 사용하였고, 음극으로는 Si-Graphite를 사용하였다.

표 2

[0075]

구분		첨가제		초기 셀 저항 (%)	고온수명 (%)@100cyc
		VC	Additive 1		
No. 5	비교예	-	-	100	78.1
No. 6	비교예	1.0	-	106	82.2
No. 7	실시예	1.0	0.5	98	85.8

[0076] 표 2 및 도 2에서 확인할 수 있듯이, 전해액에 첨가제를 첨가하지 않은 경우인 No.5보다 종래의 일반적인 기능성 첨가제인 VC를 첨가한 No. 6에서 고온수명이 향상된 것을 확인할 수 있었다. 특히, 종래의 일반적인 첨가제인 제 1 음극피막 첨가제(VC)만 첨가한 No. 6보다 종래의 일반적인 첨가제인 제 1 음극피막 첨가제(VC)와 본 발명에 따른 제 1 양극피막 첨가제(Additive 1)를 첨가한 No. 7에서 고온수명이 더욱 향상된 것을 확인할 수 있다.

[0078] <실험3> 기능성 첨가제 종류에 따른 산화 안정성 평가 실험(Linear sweep voltammetry)

[0079] 전해액에 첨가되는 기능성 첨가제의 종류에 따른 산화 안정성을 평가하기 위하여 하기의 표 3과 같이 기능성 첨가제의 종류를 변경하면서 산화 분해 전류를 측정하였고, 그 결과를 표 3과 도 3에 나타내었다.

[0080] 이때 평가는 Cut-off: OCV - 5.0V, Scan rate: 1mV/s 및 온도: 30℃로 실시하였고, 전해액을 제조하는데 사용된 리튬염은 1M $LiPF_6$를 사용하였으며, 용매로는 에틸렌 카보네이트(EC):에틸메틸 카보네이트(EMC):디에틸 카보네이트(DEC)를 25:45:30의 부피비로 혼합한 용매를 사용하였다.

[0081] 그리고, 양극으로는 SS를 사용하였고, 음극으로는 Li을 사용하였다.

표 3

[0082]

구분		첨가제			산화 분해 전류 @4.3V[㎂]	산화 분해 전류 @4.5V[㎂]
		VC	$LiPO_2F_2$	Additive 1		
No. 8	비교예	-	-	-	1.5	2.7
No. 9	비교예	1.0	-	-	3.2	6.0
No. 10	비교예	1.0	0.5	-	2.9	4.7
No. 11	실시예	1.0	-	0.5	1.2	2.0

[0083] 표 3 및 도 3에서 확인할 수 있듯이, 전해액에 첨가제를 첨가하지 않은 경우인 No.8보다 종래의 일반적인 기능성 첨가제인 VC 및 $LiPO_2F_2$를 첨가한 No. 9 및 No. 10에서는 4.3V 및 4.5V에서의 산화 분해 전류가 오히려 증가된 것을 확인할 수 있었다.

[0084] 반면에, 종래의 일반적인 첨가제인 제 1 음극피막 첨가제(VC)와 본 발명에 따른 제 1 양극피막 첨가제(Additive 1)를 첨가한 No. 11에서는 No. 8에 비하여 4.3V 및 4.5V에서의 산화 분해 전류가 저감된 것을 확인할 수 있었다.

[0086] <실험4> 음극으로 Si-Graphite를 사용한 경우에 대하여 기능성 첨가제 종류에 따른 고온(45℃)에서의 셀 저항

및 고온수명 특성 실험

[0087] 음극으로 Si-그라파이트(Graphite)를 사용한 경우에, 전해액에 첨가되는 기능성 첨가제의 종류에 따른 셀 저항 및 고온수명 특성을 알아보기 위하여 하기의 표 4와 같이 기능성 첨가제의 종류를 변경하면서 고온(45℃)에서 초기 셀 저항 및 50 cycle 충방전 시 충전유지율(Discharge Retention)을 측정하였고, 그 결과를 표 4와 도 4에 나타내었다.

[0088] 이때 싸이클은 Cut-off: 2.5 - 4.2V, C-rate: 0.5C 및 온도: 45℃로 실시하였고, 전해액을 제조하는데 사용된 리튬염은 1M $LiPF_6$를 사용하였으며, 용매로는 에틸렌 카보네이트(EC):에틸메틸 카보네이트(EMC):디에틸 카보네이트(DEC)를 25:45:30의 부피비로 혼합한 용매를 사용하였다.

[0089] 그리고, 양극으로는 NCM811를 사용하였고, 음극으로는 Si-Graphite를 사용하였다.

표 4

[0090]

구분		첨가제			초기 셀 저항 (%)	고온수명 (%)@50cyc
		FEC	$LiPO_2F_2$	Additive 1		
No. 5	비교예	-	-	-	100	78.1
No. 12	비교예	1.0	-	-	103	85.1
No. 13	비교예	1.0	0.5	-	106	85.4
No. 14	실시예	1.0	-	0.5	95	87.5

[0091] 표 4 및 도 4에서 확인할 수 있듯이, 전해액에 첨가제를 첨가하지 않은 경우인 No.5보다 종래의 일반적인 기능성 첨가제인 FEC 및 $LiPO_2F_2$를 첨가한 No. 12 및 No. 13에서 고온수명이 향상된 것을 확인할 수 있었다. 특히, 종래의 일반적인 첨가제인 제 2 음극피막 첨가제(FEC)와 제 2 양극피막 첨가제인 $LiPO_2F_2$를 첨가한 No. 13보다 종래의 일반적인 첨가제인 제 2 음극피막 첨가제(FEC)와 본 발명에 따른 제 1 양극피막 첨가제(Additive 1)를 첨가한 No. 14에서 고온수명이 더욱 향상된 것을 확인할 수 있다.

[0093] <실험5> 음극으로 Si-Graphite를 사용한 경우에 대하여 기능성 첨가제 첨가량에 따른 고온(45℃)에서의 셀 저항 및 고온수명 특성 실험

[0094] 음극으로 Si-그라파이트(Graphite)를 사용한 경우에, 전해액에 첨가되는 기능성 첨가제의 첨가량에 따른 셀 저항 및 고온수명 특성을 알아보기 위하여 하기의 표 5와 같이 기능성 첨가제의 첨가량을 변경하면서 고온(45℃)에서 초기 셀 저항 및 50 cycle 충방전 시 충전유지율(Discharge Retention)을 측정하였고, 그 결과를 표 5와 도 5에 나타내었다.

[0095] 이때 싸이클은 Cut-off: 2.5 - 4.2V, C-rate: 0.5C 및 온도: 45℃로 실시하였고, 전해액을 제조하는데 사용된 리튬염은 1M $LiPF_6$를 사용하였으며, 용매로는 에틸렌 카보네이트(EC):에틸메틸 카보네이트(EMC):디에틸 카보네이트(DEC)를 25:45:30의 부피비로 혼합한 용매를 사용하였다.

[0096] 그리고, 양극으로는 NCM811를 사용하였고, 음극으로는 Si-Graphite를 사용하였다.

표 5

[0097]

구분		첨가제			초기 셀 저항 (%)	고온수명 (%)@50cyc
		VC	FEC	Additive 1		
No. 5	비교예	-	-	-	100	78.1
No. 15	실시예	-	-	0.5	95	80.6
No. 16	실시예	-	-	1.0	98	82.3
No. 17	실시예	-	-	2.0	97	82.2

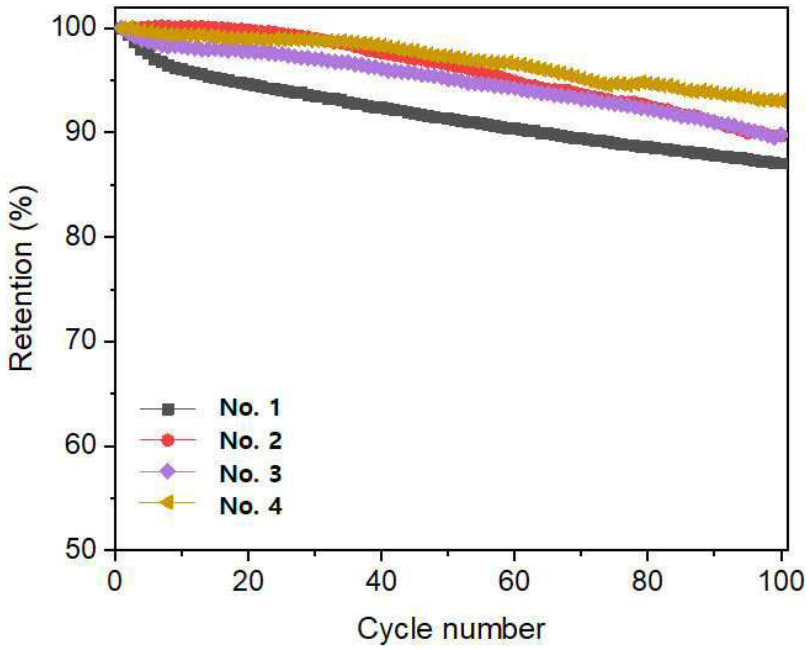
[0098] 표 5 및 도 5에서 확인할 수 있듯이, 본 발명에 따른 제 1 양극피막 첨가제(Additive 1)를 0.5wt%, 1.0wt% 및 2.0wt%를 첨가한 No. 15, No. 16 및 No. 17의 경우 전해액에 첨가제를 첨가하지 않은 경우인 No. 5보다 모두 고온수명이 향상된 것을 확인할 수 있었다

[0100] 따라서, 상기의 실험들에서 알 수 있듯이 고온수명 특성 및 산화 안정성 특성의 측면에서 본 발명에서 제시하는 제 1 양극피막 첨가제(Additive 1)가 종래의 일반적인 기능성 첨가제인 VC, FEC 및 $LiPO_2F_2$보다 더 향상된 효과를 기대할 수 있고, 제 1 양극피막 첨가제(Additive 1)를 0.5 ~ 2.0wt% 첨가하는 경우에 기능성 첨가제를 첨가하지 않은 경우보다 고온수명의 향상 효과를 기대할 수 있다는 것을 확인할 수 있었다.

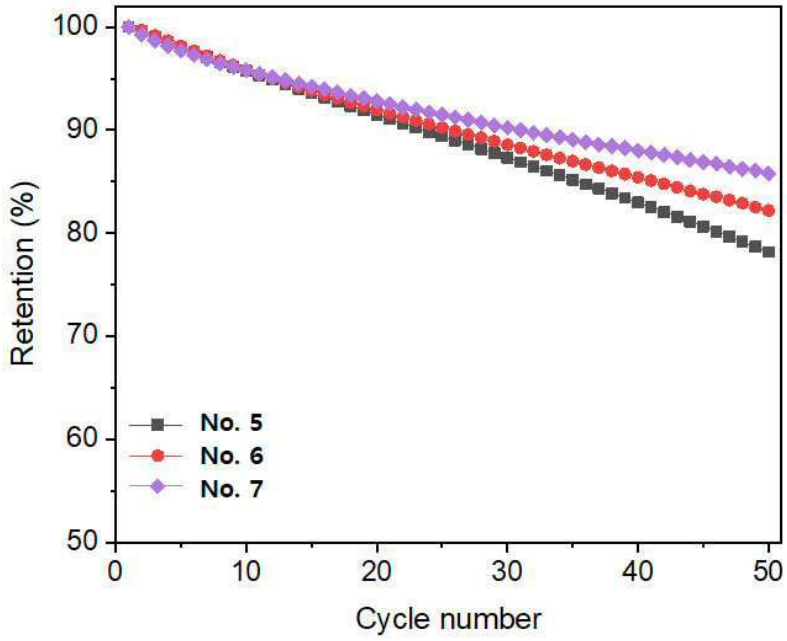
[0102] 본 발명을 첨부 도면과 전술된 바람직한 실시예를 참조하여 설명하였으나, 본 발명은 그에 한정되지 않으며, 후술되는 특허청구범위에 의해 한정된다. 따라서, 본 기술분야의 통상의 지식을 가진 자라면 후술되는 특허청구범위의 기술적 사상에서 벗어나지 않는 범위 내에서 본 발명을 다양하게 변형 및 수정할 수 있다.

도면

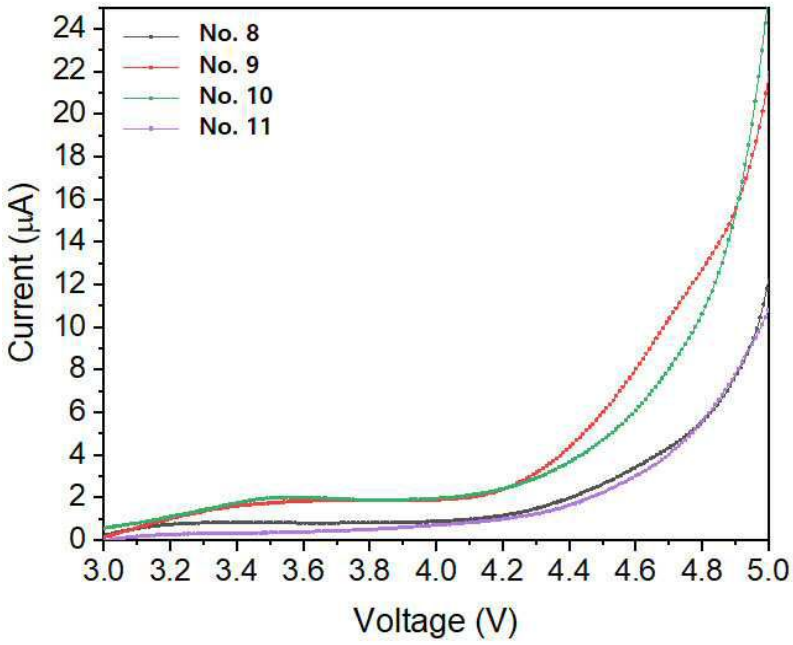
도면1



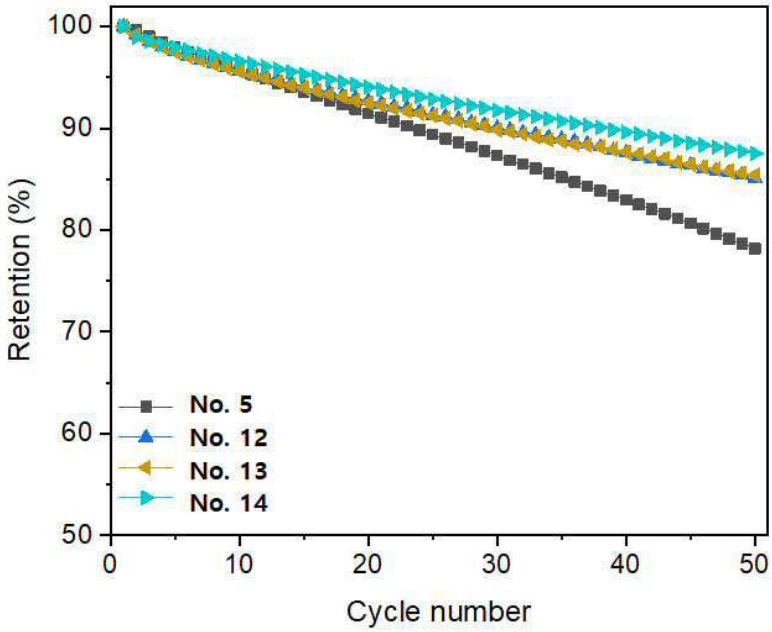
도면2


Retention (%)
Cycle number
No. 5
No. 6
No. 7

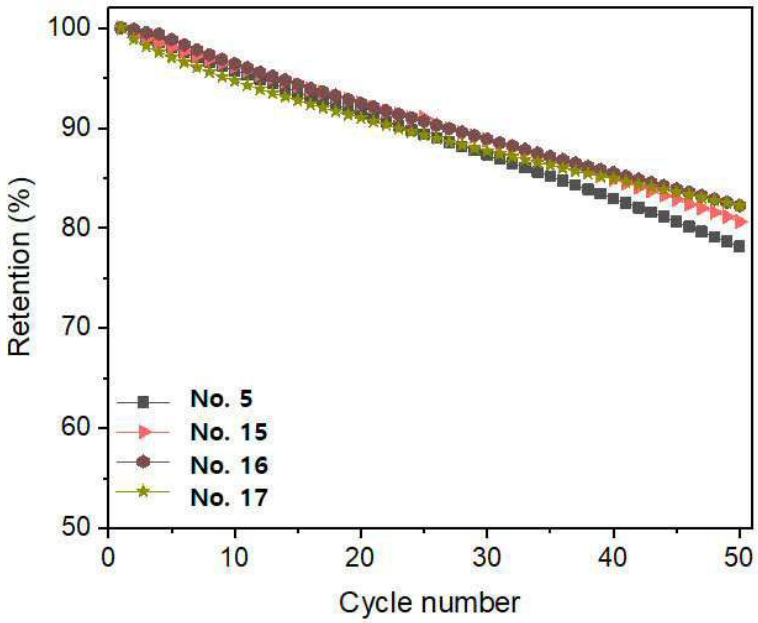
도면3


Current (μA)
Voltage (V)
No. 8
No. 9
No. 10
No. 11

도면4


Retention (%)
Cycle number
No. 5
No. 12
No. 13
No. 14

도면5


Retention (%)
Cycle number
No. 5
No. 15
No. 16
No. 17