(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0101252
(43) 공개일자 2023년07월06일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 10/0567 (2010.01) *H01M 10/052* (2010.01)
H01M 10/0563 (2010.01)
(52) CPC특허분류
H01M 10/0567 (2013.01)
H01M 10/052 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2021-0191206
(22) 출원일자 2021년12월29일
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
이윤성
경기도 수원시 권선구 동수원로145번길 23, 413동 1103호 (수원아이파크시티4단지)
이준기
경기도 수원시 팔달구 덕영대로697번길 47, 305동 1704호 (화서3단지주공아파트)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인 신세기

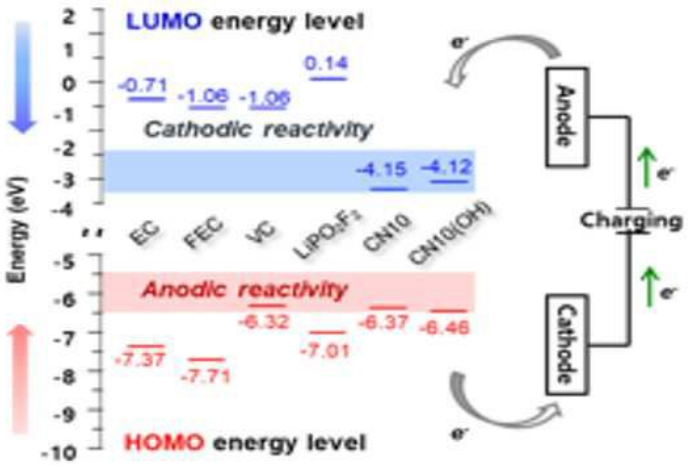
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 **리튬이차전지용 전해액 및 이를 포함하는 리튬이차전지**

(57) 요 약

리튬이차전지의 전기화학적 특성을 증대할 수 있는 첨가제가 소개된다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
H01M 10/0563 (2013.01)
(72) 발명자
김고은
충청북도 청주시 흥덕구 오송읍 만수길 31-5, 301호
반성호
경기도 화성시 동탄문화센터로 38, 418동 1703호 (솔빛마을서해그랑블아파트)
오승민
인천광역시 연수구 신송로118번길 6, 113동 203호 (송도풍림아이원1단지아파트)
최남순
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
곽상규
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
홍성유
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
김형준
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
정서영
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
문현규
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

명 세 서

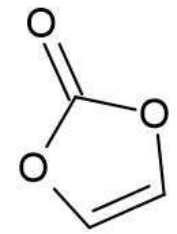
청구범위

청구항 1

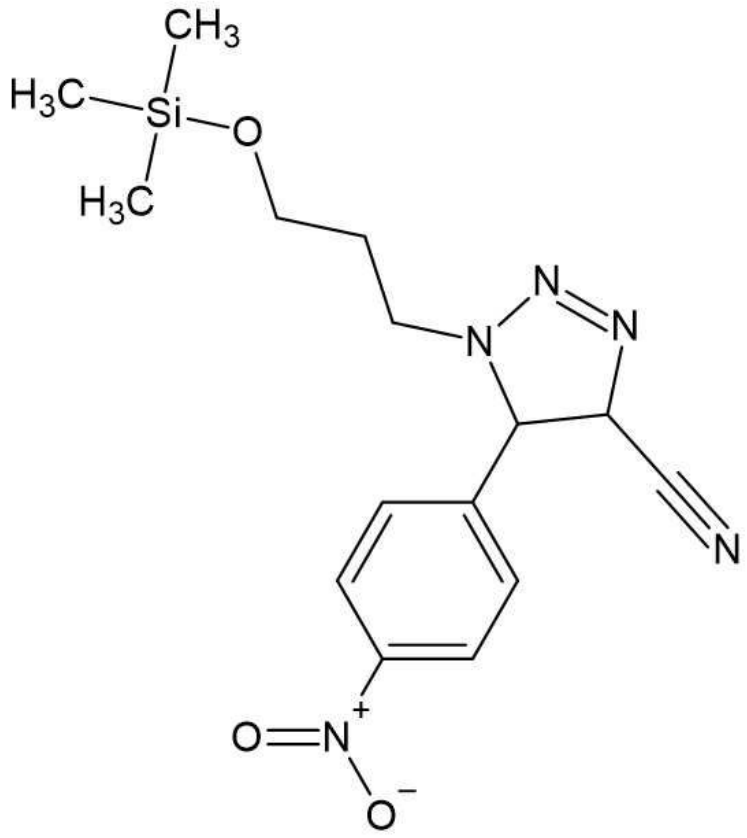
해질염 및 유기용매를 포함하는 리튬이차전지용 전해액으로서,

전해액은 하기 화학식 1로 나타내는 VC(vinylene carbonate)를 포함하며, 하기 화학식 2로 나타내는 화합물(5-(4-nitrophenyl)-1-(3-((trimethylsilyl)oxy)propyl)-1H-1,2,3-triazole-4-carbonitrile)을 첨가제로 더 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지용 전해액:

[화학식 1]



[화학식 2]



청구항 2

청구항 1에 있어서,

5-(4-nitrophenyl)-1-(3-((trimethylsilyl)oxy)propyl)-1H-1,2,3-triazole-4-carbonitrile는 전해액 전체 중량을 기준으로 0.1 내지 2 wt%로 포함되는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지용 전해액.

청구항 3

청구항 1에 있어서,

VC는 전해액 전체 중량을 기준으로 0.1 내지 10 wt%로 포함되는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지용 전해액.

청구항 4

청구항 1에 있어서,

5-(4-nitrophenyl)-1-(3-((trimethylsilyl)oxy)propyl)-1H-1,2,3-triazole-4-carbonitrile와 VC의 첨가 비율은 1:10인 것을 특징으로 하는 리튬이차전지용 전해액.

청구항 5

청구항 1에 있어서,

전해질염은 $LiPF_6$, $LiBF_4$, $LiClO_4$, LiCl, LiBr, LiI, $LiB_{10}Cl_{10}$, $LiCF_3SO_3$, LiCF3.0CO_2, $Li(CF_3SO_2)$3.0C, $LiAsF_6$, $LiSbF_6$, $LiAlCl_4$, $LiCH_3SO_3$, $LiCF_3SO_3$, $LiN(SO2.0C_2F_5)_2$, $Li(CF_3SO_2)_2N$, $LiC_4F_9SO_3$, $LiB(C_6H_5)_4$, 및 $Li(SO_2F)_2N$ (LiFSI) 로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상이 혼합된 것을 특징으로 하는 리튬이차전지용 전해액.

청구항 6

청구항 1에 있어서,

전해질염은 0.5M 내지 1.0M의 농도로 포함되는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지용 전해액.

청구항 7

청구항 1에 있어서,

유기용매는 카보네이트계 용매, 에스테르계 용매, 에테르계 용매, 케톤계 용매로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상이 혼합된 것을 특징으로 포함하는 리튬이차전지용 전해액.

청구항 8

양극, 음극, 양극과 음극 사이에 개재된 분리막 및 청구항 1의 전해액을 포함하는 리튬이차전지.

청구항 9

청구항 8항에 있어서,

양극은 NCM(Nickel-Cobalt-Manganase)계 양극 활물질을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지.

청구항 10

청구항 9항에 있어서,

니켈, 코발트, 망간의 비율은 6:2:2 내지 8:1:1인 것을 특징으로 하는 리튬이차전지.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 리튬이차전지를 구성하는 전해액 및 전해액을 포함하는 리튬이차전지에 관한 것이다. 구체적으로는 리튬이차전지의 전기화학적 특성을 개선할 수 있는 전해액 첨가제에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0003] 전지는 화학에너지를 전기에너지로 전환하거나, 전기에너지를 화학에너지로 전환할 수 있는 에너지 저장원이다. 전지는 재사용이 불가한 일차전지와 재사용이 가능한 이차전지로 나눌 수 있다. 이차전지는 재사용이 가능하다는 점에서 한번 사용하고 버려지는 일차전지에 비해 친환경적이라는 장점이 있다.

[0004] 최근 환경문제가 대두되면서 대기오염이 적거나 발생하지 않는 HEV(Hybride Electric Vehicle), EV(Electric Vehicle)에 대한 수요가 증가하고 있다. 특히 EV는 내연기관이 완전히 제거된 차량으로 앞으로 세계가 나아가야 할 방향을 제시한다.

[0005] EV의 에너지원으로는 리튬이차전지가 사용된다. 리튬이차전지는 크게 양극, 음극, 전해질, 분리막으로 구성된다. 양극과 음극에서는 리튬이온의 인터칼레이션과 디인터칼레이션이 반복되면서 에너지를 발생시키며, 전해질은 리튬이온이 이동하는 통로가 되고, 분리막은 양극과 음극이 만나전지 내 쇼트가 일어나는 것을 방지하는 역할을 수행한다.

[0006] 특히 양극은 전지의 용량과 밀접한 관련이 있으며, 음극은 고속충방전 등과 같은 전지의 성능과 밀접한 관련이 있다.

[0007] 전해질은 용매, 첨가제 및 리튬염으로 구성된다. 용매는 리튬이온이 양극과 음극을 오가도록 도와주는 이동 통로가 된다. 전지의 성능이 우수하려면 양극과 음극 사이에서 빠르게 리튬이온이 전달되어야 한다. 따라서 우수한 전지 성능을 얻기 위해서 최적의 전해질을 선택하는 것은 매우 중요한 문제이다.

[0008] 특히, 전지의 생산 과정에서 진행되는 화성 공정에서 음극에는 SEI(Solid Electrolyte Interphase)라고 불리는 얇은 막이 형성된다. SEI는 리튬이온은 통과할 수 있으나 전자는 통과할 수 없는 막으로, 전자가 SEI를 통과하여 부수적인 반응을 유도해 전지 성능이 저하되는 것을 막는다. 또한, 전해질과 음극이 직접 반응하는 것을 억제하고, 음극이 떨어져나가는 것을 억제한다.

[0009] 전해질의 첨가제는 전해질의 중량 대비 0.1~10% 미량 첨가되는 물질이다. 미량 첨가됨에도 불구하고 전지의 성능과 안정성은 첨가제에 의해 아주 큰 영향을 받는다. 특히 첨가제는 음극표면의 SEI 형성을 유도하고 SEI 두께를 조절하는 역할을 수행한다. 또한, 첨가제는 전지가 과충전 되는 것을 방지할 수 있으며, 전해질 내부에서 리튬이온의 전도성을 높일 수 있다.

[0010] 한편, 리튬이차전지의 에너지밀도는 양극 및 음극 소재의 특성에 크게 의존하며 개발된 양극 및 음극 소재가 우수한 전기화학적 성능을 보이기 위해서는 적합한 전해액 개발이 필요하다.

[0011] 최근, 고용량 양극 활물질인 NCM계 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 리튬이차전지가 열화되고 전기화학적 성능이 빠르게 퇴하하는 문제가 있다.

[0013] 따라서, 전기화학적 및 화학적으로 안정한 SEI를 형성할 수 있는 첨가제의 도입이 필요한 실정이다.

[0015] 상기의 배경기술로서 설명된 사항들은 본 발명의 배경에 대한 이해 증진을 위한 것일 뿐, 이 기술분야에서 통상의 지식을 가진자에게 이미 알려진 종래기술에 해당함을 인정하는 것으로 받아들여져서는 안 될 것이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0017] (특허문헌 0001) KR 10-1264435 B1

발명의 내용

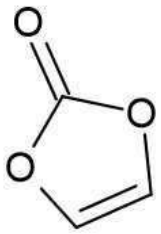
해결하려는 과제

[0018] 본 발명은 이러한 문제점을 해결하기 위하여 제안된 것으로, 리튬이차전지의 전해액에 첨가됨으로써 리튬이차전지의 전기화학적 특성을 개선할 수 있는 전해액 첨가제를 제공하고자 함이다.

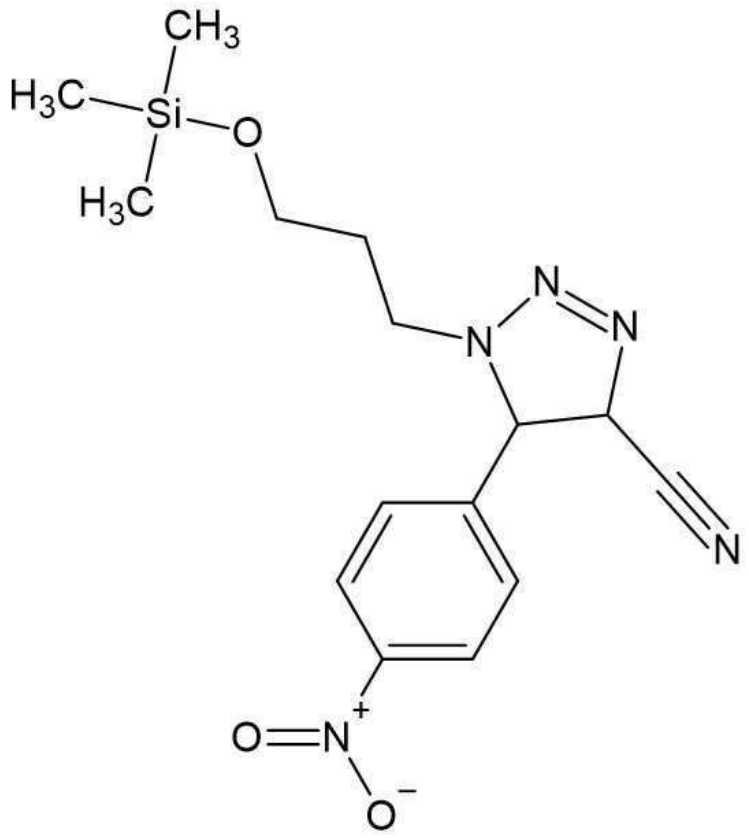
과제의 해결 수단

[0020] 전해질염 및 유기용매를 포함하는 리튬이차전지용 전해액으로서, 전해액은 하기 화학식 1로 나타내는 VC(vinylene carbonate)를 포함하며, 하기 화학식 2로 나타내는 화합물(5-(4-nitrophenyl)-1-(3-((trimethylsilyl)oxy)propyl)-1H-1,2,3-triazole-4-carbonitrile)을 첨가제로 더 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지용 전해액:

[0021] [화학식 1]

[0022] 

[0023] [화학식 2]



[0024]

[0025] 5-(4-nitrophenyl)-1-(3-((trimethylsilyl)oxy)propyl)-1H-1,2,3-triazole-4-carbonitrile는 전해액 전체 중량을 기준으로 0.1 내지 2 wt%로 포함될 수 있다.

[0026] VC는 전해액 전체 중량을 기준으로 0.1 내지 10 wt%로 포함될 수 있다.

[0027] 5-(4-nitrophenyl)-1-(3-((trimethylsilyl)oxy)propyl)-1H-1,2,3-triazole-4-carbonitrile와 VC의 첨가 비율은 1:10 일 수 있다.

[0028] 전해질염은 $LiPF_6$, $LiBF_4$, $LiClO_4$, LiCl, LiBr, LiI, $LiB_{10}Cl_{10}$, $LiCF_3SO_3$, LiCF3.0CO_2, $Li(CF_3SO_2)$3.0C, $LiAsF_6$, $LiSbF_6$, $LiAlCl_4$, $LiCH_3SO_3$, $LiCF_3SO_3$, $LiN(SO2.0C_2F_5)_2$, $Li(CF_3SO_2)_2N$, $LiC_4F_9SO_3$, $LiB(C_6H_5)_4$, 및 $Li(SO_2F)_2N$ (LiFSI) 로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상이 혼합될 수 있다.

[0029] 전해질염은 0.5M 내지 1.0M의 농도로 포함될 수 있다.

[0030] 유기용매는 카보네이트계 용매, 에스테르계 용매, 에테르계 용매, 케톤계 용매로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상이 혼합될 수 있다.

[0032] 상기의 전해액을 포함하는 리튬이차전지는 양극, 음극, 양극과 음극 사이에 개재된 분리막을 포함하며, 리튬이차전지의 양극은 NCM(Nickel-Cobalt-Manganase)계 양극 활물질을 포함할 수 있으며, 이때 니켈, 코발트, 망간의 비율은 6:2:2 내지 8:1:1일 수 있다.

발명의 효과

[0034] 본 발명에 따른, 5-(4-nitrophenyl)-1-(3-((trimethylsilyl)oxy)propyl)-1H-1,2,3-triazole-4-carbonitrile를

포함하는 전해액을 리튬이차전지에 사용하는 경우, 전기화학적 특성이 증대된 리튬이차전지를 얻을 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0036] 도 1은 5-(4-nitrophenyl)-1-(3-((trimethylsilyl)oxy)propyl)-1H-1,2,3-triazole-4-carbonitrile의 HOMO, LUMO의 에너지 준위를 나타낸 그래프.

도 2는 비교예 및 실시예에 대한 초기 효율을 나타낸 그래프.

도 3은 비교예 및 실시예에 대한 고온특성을 나타낸 그래프.

도 4는 비교예 및 실시예에 대한 고율특성을 나타낸 그래프.

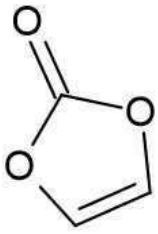
발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0037] 이하, 상술한 목적, 문제점을 해결하기 위한 구체적인 내용을 첨부된 도면을 참조해 상세하게 설명한다. 한편, 본 발명을 이해하는 데 있어 동일 분야의 공지된 기술에 대한 상세한 설명이 발명의 핵심 내용을 이해하는데 도움이 되지 않는 경우, 그 설명을 생략하기로 하며, 본 발명의 기술적 사상은 이에 한정되지 않으며 통상의 기술자에 의해 변경되어 다양하게 실시될 수 있다.

[0039] 본 발명의 특징은, 하기 화학식 1로 나타나는 VC(vinylene carbonate)를 첨가제로 사용함과 동시에, 하기 화학식 2로 나타나는 5-(4-nitrophenyl)-1-(3-((trimethylsilyl)oxy)propyl)-1H-1,2,3-triazole-4-carbonitrile를 첨가제로 사용하여, 리튬이차전지의 전기화학적 특성을 증대할 수 있는 것이다.

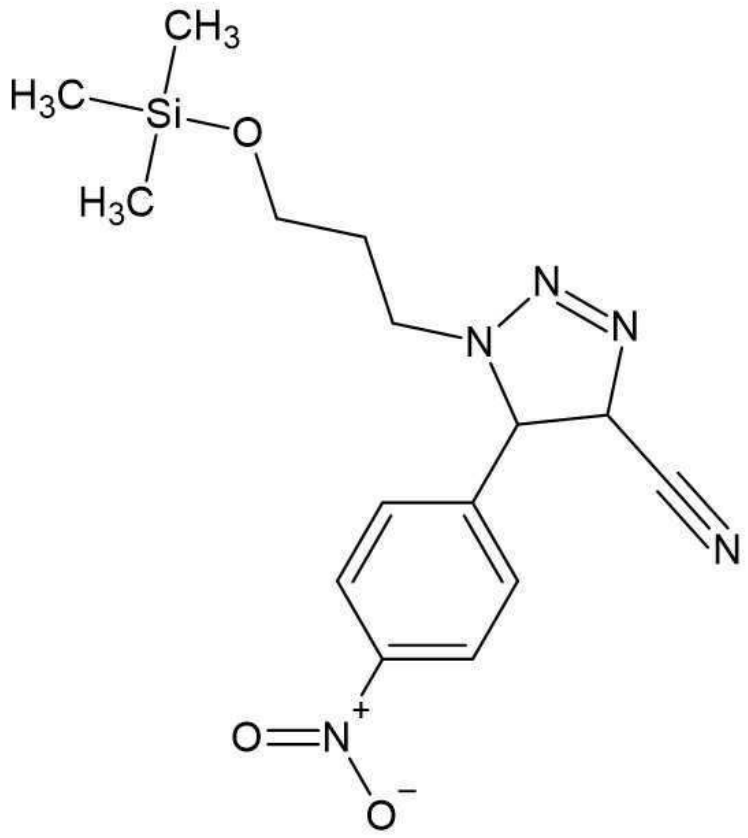
[0040] 화학식 1과 화학식 2는 다음과 같다.

[0042] [화학식 1]



[0043]

[0044] [화학식 2]



[0045]

[0047] 이하, VC는 첨가제 1로 표기하며, 5-(4-nitrophenyl)-1-(3-((trimethylsilyl)oxy)propyl)-1H-1,2,3-triazole-4-carbonitrile는 첨가제 2로 표기하기로 한다.

[0049] 첨가제 1과 첨가제 2를 동시에 사용함으로써, 양극에는 CEI(Cathode Electrolyte Interphase)를 형성하고, 음극에는 SEI 형성하여 전지의 수명 및 출력 특성을 향상할 수 있다.

[0050] 구체적으로, 첨가제 2는 전해액에 포함되어 있는 다른 물질들과 비교하여 낮은 LUMO 에너지 준위와 높은 HOMO 에너지 준위를 가지기 때문에 양극 및 음극 표면에서 먼저 반응하여 CEI, SEI를 형성할 것으로 기대된다.

[0051] 도 1은 첨가제 2의 LUMO, HOMO에 해당하는 에너지 준위를 나타낸 것이며, CN10이 해당 발명의 첨가제 2에 해당된다. 도 1을 참조하면, 첨가제 2의 HOMO 에너지 준위는 -6.37 eV, LUMO의 에너지 준위는 -4.15 eV에 해당하여 용매로 쓰이는 EC, FEC, 첨가제로 쓰이는 VC, $LiPO_2F_2$ 보다 양극, 음극에서 쉽게 분해되어 반응이 일어날 것을 예상할 수 있다.

[0052] 특히, 첨가제 2의 중심이 되는 Triazole을 기반으로 하여 양극과 음극에 강건한 피막을 형성할 수 있다. Triazole을 기반으로 한 첨가제는 Imidazole 구조의 첨가제와 유사한 구조를 가지고 있기 때문에 유사한 역할을 할 것으로 기대된다. 또한, Triazole 구조의 질소 원자의 sp_2 오비탈에 존재하는 비공유 전자싸응ㄴ 전자구름에 포함되지 않는 특성을 가지기 때문에, 수분, 산 및 PF_5를 안정화시켜 $LiPF_6$ 염의 추가적인 분해를 억제할 수 있다는 장점이 있다.

[0053] 또한, 전지의 열화 요인으로 작용하는 HF를, 첨가제 2에 포함된 TMSO 기능기를 통해 제거함으로써, 전지의 열화를 억제할 수 있다.

[0054] 마지막으로, Nitrile 기능기를 통해 니켈 등의 전의 금속을 안정화 할 수 있다. Nitrile 기능기는 탄소와 질소가 삼중결합으로 결합된 구조를 가지고 있어, 질소 원자에 존재하는 비공유 전자쌍의 전자를 끌어당기는 힘이 더 강한 구조로 금속과 coordination을 이룬다(Metal-coordination complex). 리튬이차전지의 양극 활물질로 사용되는 NCM계 양극의 경우, 니켈의 함량이 80%에 육박하면, 충방전이 진행함에 따라 구조적인 안정성이 하락해, 니켈이 리튬층으로 이동하는 cation mixing 문제가 발생하거나, 표면에 존재하는 니켈층이 양극 표면에서 전자를 받아 산화되어 니켈 이온으로 용출되고 이것이 다시 음극 표면으로 이동하여 불소화 니켈층을 이루어 이온전달을 방해하는 요소로 작용하는 문제를 갖는다.

[0055] 본 첨가제에서는, 니켈 등의 전이금속과 Nitirile 기능기간의 높은 친화도로 인하여 양극에서 전이금속의 용출을 방지하고 결과적으로 음극으로의 전착 역시 방지하는 기능이 기대된다.

[0057] 이하에서는, 상기 첨가제를 활용한 리튬이차전지를 제조하여 전기화학적 특성에 대해 실험한 결과를 설명한다.

[0059] 양극은 Ni, Co 및 Mn으로 이루어진 NCM계 양극활물질을 포함하여 이루어지고, 특히 본 실시예에서는 NCM811을 사용하였다. 양극활물질은 $LiCoO_2$, $LiMnO_2$, $LiNiO_2$, $LiNi_{1-x}Co_xO_2$, $LiNi_{0.5}Mn_{0.5}O_2$, $LiMn_{2-x}M_xO_4$(M은 Al, Li 또는 전이 금속), LiFePO 등이 사용될 수 있고, 그 외 리튬이차전지에 사용될 수 있는 양극활물질이 모두 사용될 수 있다.

[0060] 양극은 도전재와 바인더를 더 포함하여 이루어질 수 있다.

[0061] 도전재는 전극에 도전성을 부여하기 위해 사용되는 것으로서, 구성되는 전지에 있어서, 화학변화를 야기하지 않고 전자 전도성 재료이면 어떠한 것도 사용이 가능하다. 그 예로 천연 흑연, 인조 흑연, 카본 블랙, 아세틸렌블랙, 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.

[0062] 바인더는 활물질의 입자들을 서로 잘 부착시키거나 전류 집전체에 잘 부착시키는 역할을 하는데, 이는 전극을 기계적으로 안정화시키기 위함이다. 즉, 리튬이온의 삽입과 탈리가 반복적으로 일어나는 과정에서 활물질을 안정적으로 고정하여 활물질과 도전재 사이 결합이 느슨해지는 것을 막는 것이다. 바인더는 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.

[0064] 음극은 탄소(C)계 또는 실리콘(Si)계 음극활물질 중 어느 하나 이상을 포함하며, 탄소계 음극활물질은 인조흑연, 천연흑연, 흑연화탄소 섬유, 흑연화 메조카본 마이크로비드, 플러렌(fullerene) 및 비정질탄소로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 물질을 사용할 수 있고, 실리콘계 음극활물질은 SiOx, 실리콘 탄소 복합계 중 어느 하나의 물질을 사용할 수 있다. 특히 본 실시예에서는 그라파이트(Graphite) 음극활물질을 사용하였다.

[0065] 음극은 양극과 마찬가지로 바인더와 도전재를 더 포함할 수 있다.

[0066] 전해액은 유기용매와 첨가제로 이루어져있다.

[0067] 유기용매는 카보네이트계 용매, 에스터계 용매, 에테르계 용매 또는 케톤계 용매로 이루어진 군에서 선택되는 1종 또는 2종 이상이 혼합된 것일 수 있다.

[0068] 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.

[0069] 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.

[0071] 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.

[0073] **비교예 및 실시예에 해당하는 전지의 제조 및 실험**

[0075] <양극의 제조>

[0076] 양극의 제조를 위해 PVdF를 NMP에 용해시켜 바인더 용액을 제조하였다.

[0077] 양극활물질과 도전재로 사용되는 케첸블랙을 바인더 용액에 혼합하여 슬러리를 제조하고, 슬러리를 알루미늄 포일의 양면에 도포한 후 건조하였다.

[0078] 그 뒤 압연 공정과 건조 공정을 거치고, 알루미늄 전극을 초음파 용접하여 양극을 제조하였다. 압연 공정에서 두께는 120-150㎛가 되도록 조절하였다.

[0079] 이 때, 양극활물질로 Ni, Co, Mn을 8:1:1로 혼합한 소재인 $Li[Ni_{1-x-y}Co_xMn_y]O_2$ $(1-x-y\geq 0.6)$를 사용하였다.

[0081] <음극의 제조>

[0082] 음극의 제조를 위해 제조한 바인더 용액과 음극활물질을 혼합하여 슬러리를 제조하고, 슬러리를 알루미늄 포일의 양면에 도포한 후 건조하였다.

[0083] 그 뒤 압연 공정과 건조 공정을 거치고, 니켈 전극을 초음파 용접하여 음극을 제조하였다. 압연 공정에서 두께는 120-150㎛가 되도록 조절하였다.

[0084] 이 때, 음극활물질로 그라파이트를 사용하였다.

[0086] <전해액의의 제조>

[0087] 유기용매로 EC(ethylene carbonate), EMC(ethylmethyl carbonate), DEC(diethyl carbonate)를 25:45:30 부피비로 혼합한 것을 사용하였으며, 리튬염으로는 0.5M $LiPF_6$, 0.5M LiFSI를 용매에 용해하여 전해액을 주입하였다. 또한, 각 실시예에 따라 유기용매에 첨가제 2의 비율을 상이하게 하여 첨가하였다.

[0089] <코인셀의 제조>

[0090] 양극과 음극 사이에 분리막을 개재한 후, 이를 권취하여 젤리롤을 제조하였다. 제조된 젤리롤과 전해액을 이용하여 코인셀을 제조하였다.

[0092] <비교예 1>

[0093] 상기 전해액에 첨가제 1(1.0wt%)만을 첨가제로 사용하였으며, 첨가제 2를 포함하지 않는 리튬이차전지이다.

[0095] <비교예 2>

[0096] 첨가제 1(1.0wt%) 및 첨가제로 $LiPO_2F_2$(0.5wt%)를 더 포함하는 전해액을 사용한 리튬이차전지이다.

[0098] <실시예 1>

[0099] 첨가제 1(1.0wt%) 및 첨가제 2(0.1wt%)을 포함하는 전해액을 사용한 리튬이차전지이다.

[0101] <실시예 2>

[0102] 첨가제 1(1.0wt%) 및 첨가제 2(0.5wt%)을 포함하는 전해액을 사용한 리튬이차전지이다.

[0104] <실시예 3>

[0105] 첨가제 1(1.0wt%) 및 첨가제 2(1.0wt%)을 포함하는 전해액을 사용한 리튬이차전지이다.

[0107] <실시예 4>

[0108] 첨가제 1(1.0wt%) 및 첨가제 2(2.0wt%)을 포함하는 전해액을 사용한 리튬이차전지이다.

[0110] 비교예 1 내지 2 및 실시예 1 내지 4에 대하여 셀 초기 충방전 효율, 고온(45℃)에서 100 사이클 충방전 후의 수명특성 및 고율(3 C-rate)에서의 율별특성을 측정한 결과를 각 표 1, 2 및 3에 나타내었다.

표 1

[0112]

	첨가제(wt%)			셀 초기 효율 (방전/충전)
	첨가제1	$LiPO_2F_2$	첨가제2	
비교예 1	1.0	-	-	87.9%
비교예 2	1.0	0.5	-	90.3%
실시예 1	1.0	-	0.1	90.6%
실시예 2	1.0	-	0.5	90.1%
실시예 3	1.0	-	1.0	90.2%
실시예 4	1.0	-	2.0	87.8%

[0114] 표 1은 비교예 및 실시예에 대하여 셀 초기 효율을 나타낸 것으로, 셀 초기 효율은, 리튬이차전지의 제조가 완료된 후, 1회 충전 후에 방전하여, 방전량을 충전량으로 나눈 값을 의미한다. Cut-Off 전압을 2.5V-4.2V로 하였으며, C-rate는 1C로 45℃에서 실험하였다.

[0115] 실험 결과, 첨가제 1를 0.1 wt% 첨가한 실시예 1의 경우 셀 초기 방전용량이 가장 뛰어난 것으로 확인되었다. 실시예 2 내지 4의 경우 비교예 1과 비슷한 수준이며, 실시예 2 및 3의 경우 비교예 2와 비슷한 수준인 실험 결과가 확인되었다.

[0116] 이에 대한 그래프를 도 2에 나타내었다.

표 2

[0118]

	첨가제(wt%)			고온수명 @100cycle
	첨가제1	$LiPO_2F_2$	첨가제2	
비교예 1	1.0	-	-	88.9%
비교예 2	1.0	0.5	-	90.8%
실시예 1	1.0	-	0.1	90.2%
실시예 2	1.0	-	0.5	91.1%
실시예 3	1.0	-	1.0	90.9%
실시예 4	1.0	-	2.0	87.2%

[0120] 표 2는 비교예 및 실시예에 대하여 고온수명을 나타낸 것으로, 100cycle 충방전을 반복한 후, 초기 충/방전용량에 비해 어느 정도의 충/방전용량을 유지할 수 있는지 여부를 나타낸 것이다. 마찬가지로, Cut-Off 전압을 2.5V-4.2V로 하였으며, C-rate는 1C로 45℃에서 실험하였다.

[0121] 실험 결과, 첨가제 2를 0.5 wt% 첨가한 실시예 2의 경우 고온수명이 가장 뛰어난 것으로 확인되었다. 실시예 1, 3의 경우 비교예 2와 비슷한 수준의 고온수명을 보였으며, 실시예 4의 경우, 비교예보다 떨어지는 실험 결과가 확인되었다.

[0122] 이에 대한 그래프를 도 3에 나타내었다.

표 3

[0124]

	첨가제(wt%)			율별특성 @3C-rate
	첨가제1	$LiPO_2F_2$	첨가제2	
비교예 1	1.0	-	-	73.6%
비교예 2	1.0	0.5	-	76.7%
실시예 1	1.0	-	0.1	78.3%
실시예 2	1.0	-	0.5	76.7%
실시예 3	1.0	-	1.0	75.7%
실시예 4	1.0	-	2.0	70.3%

[0126] 표 3은 비교예 및 실시예에 대하여 율별특성을 측정한 것으로, 다른 실험보다 율속을 3배 높여 기존 1C-rate 와 대비하여 얼마만큼의 충/방전용량을 유지할 수 있는지 여부를 나타낸 것이다. 마찬가지로, Cut-Off 전압을 2.5V-4.2V로 하였으며, 45℃에서 실험하였다.

[0127] 실험 결과, 첨가제 1를 0.1 wt% 첨가한 실시예 1의 경우 율별특성이 가장 뛰어난 것으로 확인되었다.

[0128] 이에 대한 그래프를 도 4에 나타내었다.

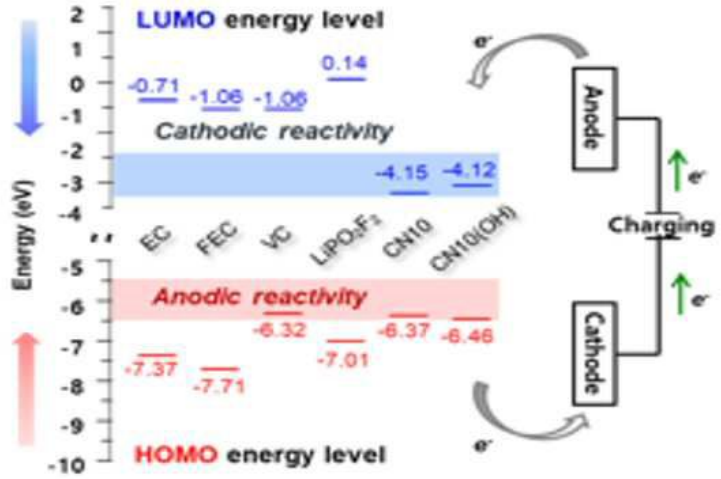
[0130] 상기와 같은 실험을 통해, 첨가제 1과 첨가제 2를 동시에 사용한 전해액을 사용하여 리튬이차전지를 제조할 경우, 전기화학적 특성이 증대된 리튬이차전지를 얻을 수 있다. 이는 첨가제 2가 양극 및 음극에서 CEI, SEI를 강건하게 형성하는 것에 기인하는 것으로 추정된다.

[0132] 실험 결과를 통해 첨가제 1과 첨가제 2는 10:1의 비율로 첨가되는 경우 가장 높은 전기화학적 특성을 보이는 것으로 확인되었다.

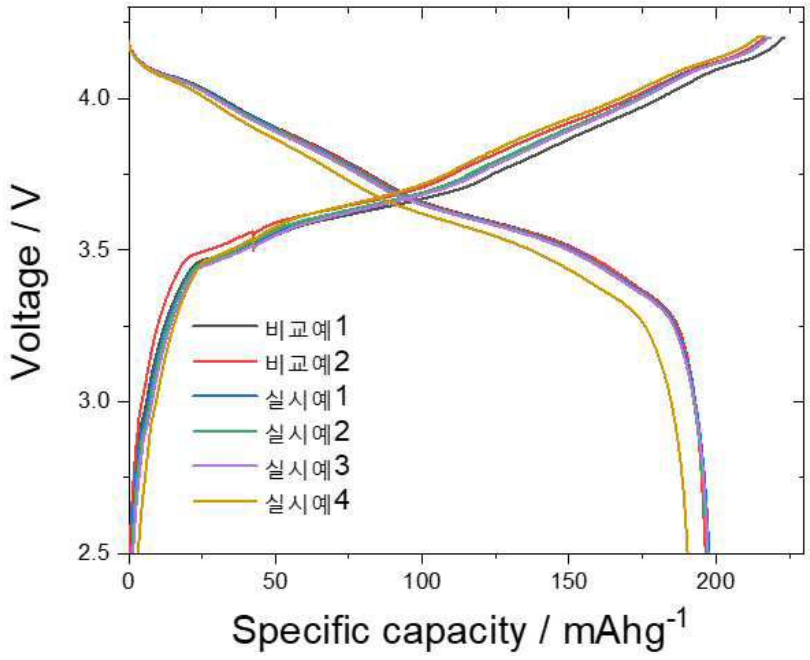
[0134] 본 발명의 특정한 실시예에 관련하여 도시하고 설명하였지만, 이하의 특허청구범위에 의해 제공되는 본 발명의 기술적 사상을 벗어나지 않는 한도 내에서, 본 발명이 다양하게 개량 및 변화될 수 있다는 것은 당 업계에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 자명할 것이다.

도면

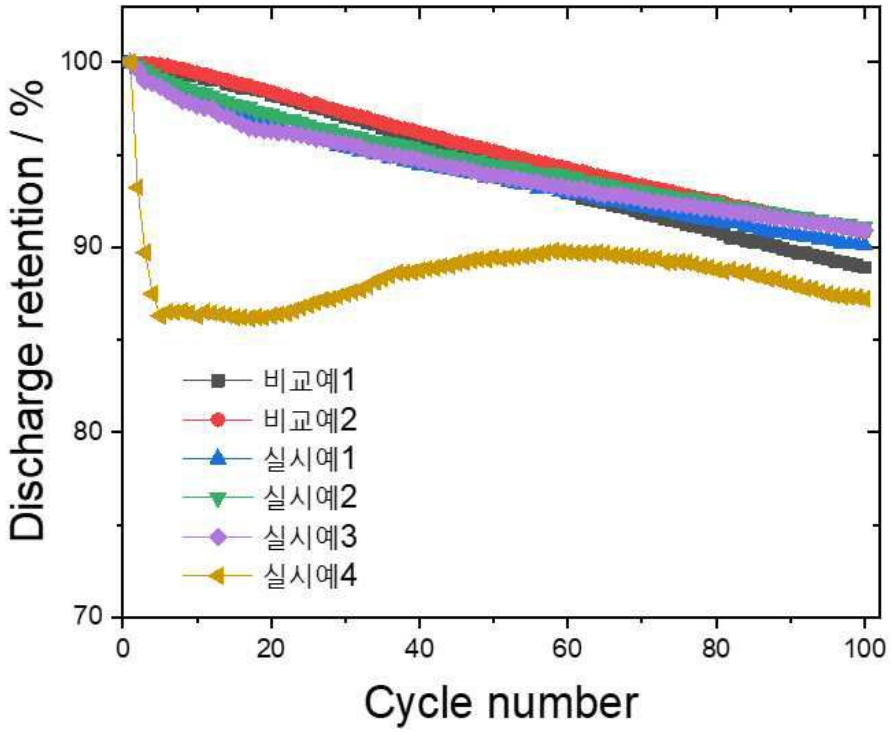
도면1



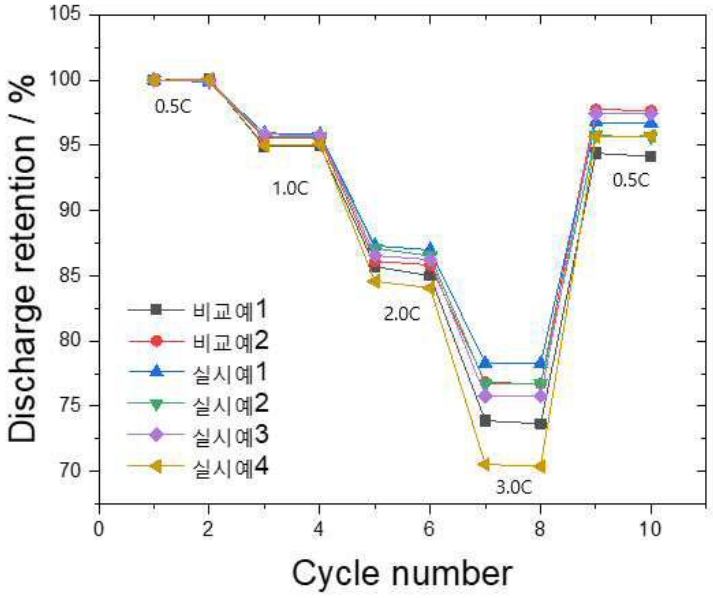
도면2



도면3


Discharge retention / %
Cycle number
100
90
80
70
0
20
40
60
80
100
비교예1
비교예2
실시예1
실시예2
실시예3
실시예4

도면4


Discharge retention / %
Cycle number
105
100
95
90
85
80
75
70
0
2
4
6
8
10
0.5C
1.0C
2.0C
3.0C
0.5C
비교예1
비교예2
실시예1
실시예2
실시예3
실시예4