



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0066682
(43) 공개일자 2022년05월24일

- | | |
|--|---|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 10/0569 (2010.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 10/0567 (2010.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
H01M 10/0569 (2013.01)
H01M 10/052 (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2020-0152983</p> <p>(22) 출원일자 2020년11월16일
심사청구일자 2020년11월16일</p> | <p>(71) 출원인
울산과학기술원
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50</p> <p>(72) 발명자
최남순
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50</p> <p>박찬현
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50</p> <p>송채은
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50</p> <p>(74) 대리인
특허법인 무한</p> |
|--|---|

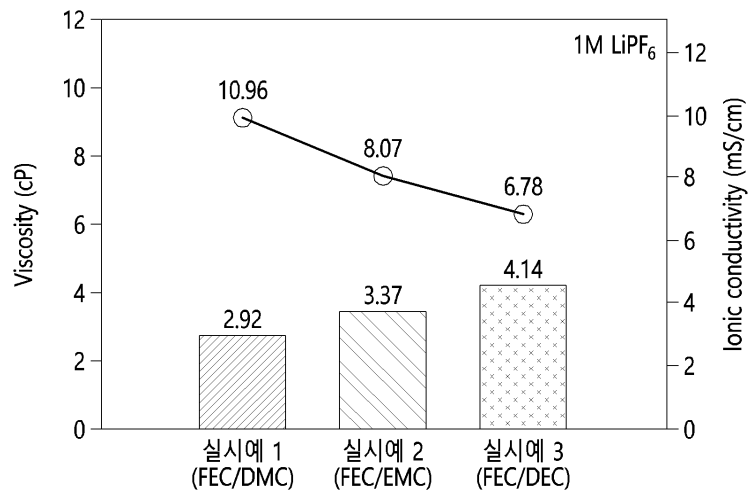
전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 발명의 명칭 리튬 이차 전지용 전해액 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지

(57) 요약

본 발명은 리튬 이차 전지용 전해액 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지에 관한 것으로, 본 발명의 일 측면은, 리튬 염; 및 플루오로에틸렌 카보네이트(FEC) 및 선형 카보네이트계 화합물을 포함하는, 유기 용매;를 포함하는, 리튬 이차 전지용 전해액을 제공한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 10/0567 (2013.01)

H01M 2300/0034 (2013.01)

H01M 2300/0037 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1415169982
과제번호	20011928
부처명	산업통상자원부(P21)
과제관리(전문)기관명	한국산업기술평가관리원
연구사업명	전기차고출력배터리및충전시스템기술개발(R&D)
연구과제명	고율충전 구현이 가능한 전기차용 고에너지밀도 리튬이온전지 기술 개발
기 여 율	1/1
과제수행기관명	(주)LG화학
연구기간	2020.04.01 ~ 2020.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

리튬 염; 및

플루오로에틸렌 카보네이트(FEC) 및 선형 카보네이트계 화합물을 포함하는, 유기 용매;를 포함하는,
리튬 이차 전지용 전해액.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 플루오로에틸렌 카보네이트(FEC)는,

상기 유기 용매 전체 중, 10 부피% 내지 30 부피%인 것인,

리튬 이차 전지용 전해액.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 선형 카보네이트계 화합물은,

디메틸 카보네이트(DMC), 에틸메틸카보네이트(EMC) 및 디에틸 카보네이트(DEC)로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것인,

리튬 이차 전지용 전해액.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 선형 카보네이트계 화합물은,

상기 유기 용매 전체 중, 30 부피% 내지 90 부피%인 것인,

리튬 이차 전지용 전해액.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 리튬 염은,

LiPF₆, LiClO₄, LiBF₄, LiFSI, LiTFSI, LiSO₃CF₃, LiBOB, LiFOB, LiDFBP, LiTFOP, LiPO₂F₂, LiCl, LiBr, LiI, LiB₁₀Cl₁₀, LiCF₃SO₃, LiCF₃CO₂, LiAsF₆, LiSbF₆, LiAlCl₄, CH₃SO₃Li, CF₃SO₃Li, LiSCN 및 LiC(CF₃SO₂)₃로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것인,

리튬 이차 전지용 전해액.

청구항 6

제1항에 있어서,
상기 리튬 염의 농도는,
0.5 M 내지 3 M인 것인,
리튬 이차 전지용 전해액.

청구항 7

제1항에 있어서,
상기 플루오로에틸렌 카보네이트(FEC) 및 상기 선형 카보네이트계 화합물의 부피비는,
1 : 1 내지 1 : 5인 것인,
리튬 이차 전지용 전해액.

청구항 8

제1항에 있어서,
상기 리튬 이차 전지용 전해액은, 리튬 이차 전지 음극 표면에 고체 전해질 중간상(SEI) 층을 형성시키는 것이
고,
고체 전해질 중간상(SEI) 층은, LiF를 포함하는 것인,
리튬 이차 전지용 전해액.

청구항 9

제1항에 있어서,
점도가 5 cP 이하인 것인,
리튬 이차 전지용 전해액.

청구항 10

제1항에 있어서,
리튬 이온 전도도가 6.0 mS/cm 이상인 것인,
리튬 이차 전지용 전해액.

청구항 11

양극;
음극; 및
제1항의 리튬 이차 전지용 전해액;을 포함하고,
상기 음극은, 흑연을 포함하는 것인,

리튬 이차 전지.

청구항 12

제11항에 있어서,

2 C 이상의 고율 충전에서,

300 사이클 이후 용량 유지율이 90 % 이상인 것인,

리튬 이차 전지.

청구항 13

제11항에 있어서,

상기 음극은, 충방전시 표면에 고체 전해질 중간상(SEI) 층이 형성되는 것이고,

상기 고체 전해질 중간상(SEI) 층은, LiF를 포함하는 것인,

리튬 이차 전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 리튬 이차 전지용 전해액 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 리튬 이차 전지는 방전 과정에서 리튬 이온이 음극에서 양극으로 이동하고 충전 시 리튬 이온이 양극에서 음극으로 다시 이동하는 전지로, 에너지 밀도가 높고 기억 효과가 없으며, 사용하지 않을 때에도 자가방전이 일어나는 정도가 작기 때문에 시중의 휴대용 전자 기기들에 많이 사용되고 있다.

[0004] 리튬 이차 전지는 휴대용 전자 제품의 전원으로 상업적 성공을 거두었을 뿐만 아니라, 전동공구용 전원 시장에도 성공적으로 진출하였으며, 향후 전기 자동차 및 전력 저장용 시장으로 본격적인 확대를 추진하고 있다. 이러한 흐름속에서, 리튬 이차 전지의 지속적인 시장 확대를 위해서는 고에너지 밀도, 고출력 방전, 안전성을 확보함과 동시에 급속 충전 특성을 확보할 필요가 있다.

[0005] 이에 따라, 전 세계적으로 리튬 이차 전지의 급속 충전 성능을 개발하기 위한 연구들이 진행되고 있으나, 대부분이 전극 재료 개발에 초점을 맞추어 연구가 진행되고 있으며, 전해액 측면에서의 연구는 거의 이루어지지 않고 있다.

[0006] 현 전지 시스템은 에너지 밀도를 높이기 위하여 전극의 두께와 밀도를 증가시켜 사용하고 있는데, 두께와 밀도가 높은 전극에 기존의 상용화된 전해액을 사용할 경우 전극 입자들 사이로 전해액이 함침되지 않는 영역들이 존재하여 전지의 저항을 증가시키는 문제점이 발생한다.

[0007] 또한, 기존의 상용화된 전해액을 사용하여 급속 충전을 진행할 경우, 전극 표면에서 리튬 이온을 수월하게 이동시킬 수 있는 피막이 형성되지 않아 전극 계면에서의 전하 이동 저항이 증가하여 전지의 성능이 저하되는 문제가 발생한다.

[0008] 따라서, 급속 충전 시 전해액의 함침성 저하, 리튬 이온의 이동성 저하 등의 문제들을 해결하기 위한 전해액의 개발이 필요하다.

[0009] 전술한 배경기술은 발명자가 본원의 개시 내용을 도출하는 과정에서 보유하거나 습득한 것으로서, 반드시 본 출원 전에 일반 공중에 공개된 공지기술이라고 할 수는 없다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0011] 본 발명은 상술한 문제점을 해결하기 위한 것으로, 본 발명의 목적은, 급속 충전 시 전극 입자들 사이에 함침성 및 전극 계면에서의 리튬 이온의 이동성을 향상시킬 수 있는 리튬 이차 전지용 전해액 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지를 제공하는 것이다.
- [0012] 그러나, 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 것들로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 해당 분야 통상의 기술자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

- [0014] 본 발명의 일 측면은, 리튬 염; 및 플루오로에틸렌 카보네이트(FEC) 및 선형 카보네이트계 화합물을 포함하는, 유기 용매;를 포함하는, 리튬 이차 전지용 전해액을 제공한다.
- [0015] 일 실시형태에 따르면, 상기 플루오로에틸렌 카보네이트(FEC)는, 상기 유기 용매 전체 중, 10 부피% 내지 30 부피%인 것일 수 있다.
- [0016] 일 실시형태에 따르면, 상기 선형 카보네이트계 화합물은, 디메틸 카보네이트(DMC), 에틸메틸카보네이트(EMC) 및 디에틸 카보네이트(DEC)로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.
- [0017] 일 실시형태에 따르면, 상기 선형 카보네이트계 화합물은, 상기 유기 용매 전체 중, 30 부피% 내지 90 부피%인 것일 수 있다.
- [0018] 일 실시형태에 따르면, 상기 리튬 염은, LiPF_6 , LiClO_4 , LiBF_4 , LiFSI , LiTFSI , LiSO_3CF_3 , LiBOB , LiFOB , LiDFBP , LiTFOP , LiPO_2F_2 , LiCl , LiBr , LiI , $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$, LiCF_3SO_3 , LiCF_3CO_2 , LiAsF_6 , LiSbF_6 , LiAlCl_4 , $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$, $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$, LiSCN 및 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.
- [0019] 일 실시형태에 따르면, 상기 리튬 염의 농도는, 0.5 M 내지 3 M인 것일 수 있다.
- [0020] 일 실시형태에 따르면, 상기 플루오로에틸렌 카보네이트(FEC) 및 상기 선형 카보네이트계 화합물의 부피비는, 1 : 1 내지 1 : 5인 것일 수 있다.
- [0021] 일 실시형태에 따르면, 상기 리튬 이차 전지용 전해액은, 리튬 이차 전지 음극 표면에 고체 전해질 중간상(SEI) 층을 형성시키는 것이고, 상기 고체 전해질 중간상(SEI) 층은, LiF 를 포함하는 것일 수 있다.
- [0022] 일 실시형태에 따르면, 상기 리튬 이차 전지용 전해액은, 점도가 5 cP 이하인 것일 수 있다.
- [0023] 일 실시형태에 따르면, 상기 리튬 이차 전지용 전해액은, 리튬 이온 전도도가 6.0 mS/cm 이상인 것일 수 있다.
- [0024] 본 발명의 다른 측면은, 양극; 음극; 및 상기 리튬 이차 전지용 전해액;을 포함하고, 상기 음극은, 흑연을 포함하는, 리튬 이차 전지를 제공한다.
- [0025] 일 실시형태에 따르면, 2 C 이상의 고율 충전에서, 300 사이클 이후 용량 유지율이 90 % 이상인 것일 수 있다.
- [0026] 일 실시형태에 따르면, 상기 음극은, 충방전시 표면에 고체 전해질 중간상(SEI) 층이 형성되는 것이고, 상기 고체 전해질 중간상(SEI) 층은, LiF 를 포함하는 것일 수 있다.

발명의 효과

- [0028] 본 발명에 따른 리튬 이차 전지용 전해액은, 전극 표면에 LiF 기반의 얇은 고체 전해질 중간상(SEI) 층을 형성시켜 리튬 이온의 이동성을 증가시킴으로써, 급속 충전 시 리튬 이차 전지 음극에 리튬 이온 삽입 정도를 증가시킬 수 있는 효과가 있다.
- [0029] 또한, 저점도 구현을 통해 전극으로의 함침 특성을 향상시키고, 리튬 이차 전지 급속 충전 시 음극 계면 제어를

통해 고율 충전에서 과전압을 감소시켜 리튬 이온의 가역성을 증가시킴으로써, 리튬 이차 전지의 고속 충전 성능을 향상시킬 수 있는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

- [0031] 도 1은, 실시예 1 내지 3 전해액의 점도 및 이온 전도도와 관계하는 그래프이다.
- 도 2는, 실시예 1 내지 3 전해액의 고합재 양극에서의 접촉각을 나타낸 이미지이다.
- 도 3은, 실시예 1 및 비교예 2 전해액을 사용한 풀 셀에서, 율특성을 평가한 그래프이다.
- 도 4는, 실시예 1 및 비교예 1 전해액을 사용한 풀 셀에서, 화성 공정 후 음극 피막을 분석한 XPS 분석 결과이다.
- 도 5는, 비교예 1 내지 3 전해액을 사용한 풀 셀의 율특성을 나타내는 그래프이다.
- 도 6은, 실시예 1 내지 3 전해액을 사용한 풀 셀의 율특성을 나타내는 그래프이다.
- 도 7은, 실시예 1 내지 3 전해액을 사용한 half-cell 에서의 XRD 분석 결과를 나타낸 것이다.
- 도 8은, 실시예 1 내지 3 및 비교예 1 내지 3의 전해액을 사용한 half-cell의 0.5C 충전 후 XRD 분석 결과를 나타낸 것이다.
- 도 9는, 실시예 및 비교예 전해액을 사용한 풀 셀에 있어서, 급속 충전 시 용량 열화 정도를 비교한 것이다.
- 도 10은, 실시예 및 비교예 전해액을 사용한 풀 셀에 있어서, 5C 충/방전 시 CC 및 CV 구간을 비교한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0032] 이하에서, 첨부된 도면을 참조하여 실시예들을 상세하게 설명한다. 그러나, 실시예들에는 다양한 변경이 가해질 수 있어서 특허출원의 권리 범위가 이러한 실시예들에 의해 제한되거나 한정되는 것은 아니다. 실시예들에 대한 모든 변경, 균등물 내지 대체물이 권리 범위에 포함되는 것으로 이해되어야 한다.
- [0033] 실시예에서 사용한 용어는 단지 설명을 목적으로 사용된 것으로, 한정하려는 의도로 해석되어서는 안된다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 명세서에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서 상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.
- [0034] 다르게 정의되지 않는 한, 기술적이거나 과학적인 용어를 포함해서 여기서 사용되는 모든 용어들은 실시예가 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가지고 있다. 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 것과 같은 용어들은 관련 기술의 문맥 상 가지는 의미와 일치하는 의미를 가지는 것으로 해석되어야 하며, 본 출원에서 명백하게 정의하지 않는 한, 이상적이거나 과도하게 형식적인 의미로 해석되지 않는다.
- [0035] 또한, 첨부 도면을 참조하여 설명함에 있어, 도면 부호에 관계없이 동일한 구성 요소는 동일한 참조부호를 부여하고 이에 대한 중복되는 설명은 생략하기로 한다. 실시예를 설명함에 있어서 관련된 공지 기술에 대한 구체적인 설명이 실시예의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우 그 상세한 설명을 생략한다.
- [0036] 또한, 실시 예의 구성 요소를 설명하는 데 있어서, 제 1, 제 2, A, B, (a), (b) 등의 용어를 사용할 수 있다. 이러한 용어는 그 구성 요소를 다른 구성 요소와 구별하기 위한 것일 뿐, 그 용어에 의해 해당 구성 요소의 본질이나 차례 또는 순서 등이 한정되지 않는다. 어떤 구성 요소가 다른 구성요소에 "연결", "결합" 또는 "접속" 된다고 기재된 경우, 그 구성 요소는 그 다른 구성요소에 직접적으로 연결되거나 접속될 수 있지만, 각 구성 요소 사이에 또 다른 구성 요소가 "연결", "결합" 또는 "접속"될 수도 있다고 이해되어야 할 것이다.
- [0037] 어느 하나의 실시 예에 포함된 구성요소와, 공통적인 기능을 포함하는 구성요소는, 다른 실시 예에서 동일한 명칭을 사용하여 설명하기로 한다. 반대되는 기재가 없는 이상, 어느 하나의 실시 예에 기재한 설명은 다른 실시 예에도 적용될 수 있으며, 중복되는 범위에서 구체적인 설명은 생략하기로 한다.

- [0039] 본 발명의 일 측면은, 리튬 염; 및 플루오로에틸렌 카보네이트(FEC) 및 선형 카보네이트계 화합물을 포함하는, 유기 용매;를 포함하는, 리튬 이차 전지용 전해액을 제공한다.
- [0040] 본 발명에 따른 리튬 이차 전지용 전해액은, 고속 충전 시 음극에 LiF 기반의 얇은 고체 전해질 중간상 층을 형성시킴으로써, 전자 터널링(Electron tunneling)을 줄이고, 음극 계면에서 리튬 이온의 삽입 정도를 증가시킬 수 있는 특징이 있다.
- [0042] 본 발명에 따른 리튬 이차 전지용 전해액은, 플루오로에틸렌 카보네이트(FEC)를 유기 용매로 포함한다.
- [0043] 상기 플루오로에틸렌 카보네이트(FEC)는, 종래 유기 용매로 사용되던 에틸렌 카보네이트(EC)와 비교하여 낮은 LUMO 에너지 준위를 가져 음극 계면에서 먼저 환원됨에 따라 음극 표면에 LiF 기반의 고체 전해질 중간상 층을 형성시킨다.
- [0044] 또한, 얇은 두께의 고체 전해질 중간상 층을 형성시키고, 형성된 고체 전해질 중간상 층의 표면에 리튬 이온의 전착을 억제할 수 있으며, 리튬 이차 전지용 전해액 내에서 염분해를 억제할 수 있다.
- [0046] 일 실시형태에 따르면, 상기 플루오로에틸렌 카보네이트(FEC)는, 상기 유기 용매 전체 중, 10 부피% 내지 30 부피%인 것일 수 있다.
- [0047] 본 발명에 따른 리튬 이차 전지용 전해액은, 종래 첨가제로 소량 사용되던 플루오로에틸렌 카보네이트를 용매로 과량 사용함으로써, 리튬 이차 전지의 전기화학적 성능을 향상시킬 수 있는 특징이 있다.
- [0048] 바람직하게는, 상기 플루오로에틸렌 카보네이트(FEC)는, 상기 유기 용매 전체 중, 15 부피% 내지 30 부피%인 것일 수 있고, 더욱 바람직하게는, 상기 유기 용매 전체 중, 20 부피% 내지 30 부피%인 것일 수 있다.
- [0049] 만일, 상기 플루오로에틸렌 카보네이트(FEC)의 함량이 상기 범위 미만일 경우, 음극(Anode) 표면에 LiF 기반의 피막이 충분히 형성되지 않아 음극 계면의 안정성이 저하되고, 전해액과 부반응이 발생할 수 있으며, 음극으로의 리튬 이온의 삽입 정도가 저하될 수 있고, 전해액 내 염 분해가 증가될 수 있다.
- [0050] 반면, 상기 플루오로에틸렌 카보네이트(FEC)의 함량이 상기 범위를 초과할 경우, 전해액의 점도를 증가시켜 리튬 이온의 이동성 및 양극으로의 침투성을 저하시킬 수 있다.
- [0052] 본 발명에 따른 리튬 이차 전지용 전해액은, 선형 카보네이트계 화합물을 유기 용매로 포함한다.
- [0053] 즉, 본 발명에 따른 리튬 이차 전지용 전해액은, 점도가 낮은 선형 카보네이트계 화합물을 포함함으로써, 저점도 특성을 가질 수 있다.
- [0054] 일 실시형태에 따르면, 상기 선형 카보네이트계 화합물은, 디메틸 카보네이트(DMC), 에틸메틸카보네이트(EMC) 및 디에틸 카보네이트(DEC)로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.
- [0055] 상기 선형 카보네이트계 화합물은, 상기 전해액의 점도 조절을 위해 선택 및 조합될 수 있다.
- [0056] 일례로, 상기 선형 카보네이트계 화합물로 디메틸 카보네이트(DMC)를 사용할 경우, 저점도 및 고이온전도도를 확보할 수 있다.
- [0057] 일 실시형태에 따르면, 상기 선형 카보네이트계 화합물은, 상기 유기 용매 전체 중, 30 부피% 내지 90 부피%인 것일 수 있다.
- [0058] 바람직하게는, 상기 선형 카보네이트계 화합물은, 상기 유기 용매 전체 중, 50 부피% 내지 90 부피%인 것일 수 있고, 더욱 바람직하게는, 상기 선형 카보네이트계 화합물은, 상기 유기 용매 전체 중, 70 부피% 내지 90 부피%인 것일 수 있다.
- [0059] 만일, 상기 선형 카보네이트계 화합물의 유기 용매 내 함량이 상기 범위 미만일 경우, FEC의 함량이 상대적으로 증가하여 전해액의 점도가 증가할 수 있고, 상기 범위를 초과할 경우, FEC의 함량이 상대적으로 감소하여 음극 표면에 LiF 기반의 피막이 형성되지 못하거나, 피막의 두께가 두꺼워질 수 있다.

- [0061] 일 실시형태에 따르면, 상기 유기 용매는, 에틸렌 카보네이트(EC)를 포함할 수 있다.
- [0063] 일 실시형태에 따르면, 상기 리튬 염은, LiPF_6 , LiClO_4 , LiBF_4 , LiFSI , LiTFSI , LiSO_3CF_3 , LiBOB , LiFOB , LiDFBP , LiTFOP , LiPO_2F_2 , LiCl , LiBr , LiI , $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$, LiCF_3SO_3 , LiCF_3CO_2 , LiAsF_6 , LiSbF_6 , LiAlCl_4 , $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$, $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$, LiSCN 및 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.
- [0064] 일 실시형태에 따르면, 상기 리튬 염의 농도는, 0.5 M 내지 3 M인 것일 수 있다.
- [0065] 바람직하게는, 상기 리튬 염의 농도는, 0.6 M 내지 2 M인 것일 수 있고, 더욱 바람직하게는, 0.8 M 내지 1.5 M인 것일 수 있으며, 더욱 더 바람직하게는, 0.8 M 내지 1.2 M인 것일 수 있다.
- [0066] 만일, 상기 리튬 염의 농도가 상기 범위 미만일 경우, 전해액의 전도도가 낮아져 전해액 성능이 떨어질 수 있다.
- [0067] 반면, 상기 리튬 염의 농도가 상기 범위를 초과할 경우, 전해액의 점도가 증가되어 리튬 이온의 이동성이 감소되고 사이클 초기부터 과전압이 걸리는 문제점이 발생할 수 있다.
- [0069] 일 실시형태에 따르면, 상기 플루오로에틸렌 카보네이트(FEC) 및 상기 선형 카보네이트계 화합물의 부피비는, 1 : 1 내지 1 : 5인 것일 수 있다.
- [0070] 바람직하게는, 상기 플루오로에틸렌 카보네이트(FEC) 및 상기 선형 카보네이트계 화합물의 부피비는, 1 : 2 내지 1 : 5인 것일 수 있고, 더욱 바람직하게는, 1 : 2 내지 1 : 4인 것일 수 있다.
- [0071] 만일, 상기 플루오로에틸렌 카보네이트(FEC) 및 상기 선형 카보네이트계 화합물의 부피비가 상기 범위를 벗어날 경우, 리튬 이차 전지용 전해액의 점도가 높아지거나, 이온 전도도 및 양극으로의 리튬 이온의 함침성이 저하될 수 있다.
- [0072] 또한, 음극 표면에 형성되는 LiF 기반의 고체 전해질 중간상 층이 형성되지 않거나, 두꺼운 피막이 형성되어 리튬 이차 전지의 전기화학적 성능을 저하시킬 수 있다.
- [0074] 일 실시형태에 따르면, 상기 리튬 이차 전지용 전해액은, 리튬 이차 전지 음극 표면에 고체 전해질 중간상(SEI) 층을 형성시키는 것이고, 상기 고체 전해질 중간상(SEI) 층은, LiF 를 포함하는 것일 수 있다.
- [0075] 본 발명에 따른 리튬 이차 전지용 전해액은, 리튬 이차 전지 음극 표면에 LiF 기반의 고체 전해질 중간상(SEI) 층을 형성시킴으로써, 종래 EC 기반의 전해액과 비교하여 얇은 고체 전해질 중간상 층을 형성시켜 전자 터널링을 감소시킴과 동시에 음극으로의 리튬 이온의 삽입 정도를 증가시킬 수 있는 특징이 있다.
- [0076] 종래 에틸렌 카보네이트(EC) 기반의 전해액은, EC의 환원 분해에 의해 음극 표면에 Li_2CO_3 기반의 피막을 형성시키나, 본 발명에 따른 리튬 이차 전지용 전해액은, FEC의 환원 분해에 의해 LiF 기반의 피막이 형성된다. 이러한 LiF 피막, 즉, 고체 전해질 중간상 층은 Li_2CO_3 보다 높은 밴드갭(band gap)을 가지고 있으며, 이는 음극 표면에서의 부반응을 억제시킬 수 있다.
- [0077] 또한, 상기 고체 전해질 중간상 층은, 고율 충전 시 과전압을 감소시켜 리튬 이온의 가역성을 증가시킬 수 있으며, 궁극적으로 리튬 이차 전지의 고속 충전 성능을 향상시킬 수 있다.
- [0079] 일 실시형태에 따르면, 본 발명에 따른 리튬 이차 전지용 전해액은, 점도가 5 cP 이하인 것일 수 있다.
- [0080] 일 실시형태에 따르면, 본 발명에 따른 리튬 이차 전지용 전해액은, 점도가 1 cP 내지 5 cP, 1 cP 내지 4.5 cP인 것일 수 있다.
- [0081] 일 실시형태에 따르면, 본 발명에 따른 리튬 이차 전지용 전해액은, 점도가 1 cP 내지 4 cP, 1 cP 내지 3.5 cP

또는 1 cP 내지 3 cP인 것일 수 있다.

- [0082] 본 발명에 따른 리튬 이차 전지용 전해액에 있어서, 상기 점도 범위는, 리튬 이차 전지용 전해액의 리튬 이차 전지 양극으로의 합침성 및 이온 전도도를 고려하여 제어될 수 있다.
- [0083] 상기 리튬 이차 전지용 전해액의 점도가 낮아질수록, 이온 전도도 및 양극으로의 합침성이 증가하는 경향을 보이고, 이는 리튬 이차 전지의 고율 특성 및 용량 보존율에 영향을 미치므로, 상기 리튬 이차 전지용 전해액은 다른 성능을 저하시키지 않는 범위에서 저점도로 구현되는 것이 바람직할 수 있다.
- [0085] 일 실시형태에 따르면, 상기 리튬 이차 전지용 전해액은, 리튬 이온 전도도가 6.0 mS/cm 이상인 것일 수 있다.
- [0086] 만일, 상기 리튬 이온 전도도가 상기 범위 미만일 경우, 급속 충전 시 리튬 이온의 불균형이 발생하여 사이클 수명이 저하될 수 있다.
- [0087] 일 실시형태에 따르면, 상기 리튬 이온 전도도는, 8.0 mS/cm 이상, 10.0 mS/cm 이상인 것일 수 있다.
- [0089] 본 발명의 다른 측면은, 양극; 음극; 및 상기 리튬 이차 전지용 전해액;을 포함하고, 상기 음극은, 흑연을 포함하는, 리튬 이차 전지를 제공한다.
- [0090] 상기 흑연은, 이론 용량에 가까운 성능을 나타내어 고에너지밀도의 리튬 이차 전지를 구현할 수 있다.
- [0091] 본 발명에 따른 리튬 이차 전지는, 특히, 리튬 이차 전지용 전해액이 흑연 음극 표면에 LiF 기반의 얇은 고체 전해질 중간상 층을 형성시킴으로써, 고속 충전 성능이 향상된 효과가 있다.
- [0093] 일반적으로, 리튬 이차 전지는, 고속 충전 시 전해액의 점도가 높아질수록 용량이 저하되는 정도가 크게 나타나는 경향을 보인다.
- [0094] 따라서, 리튬 이차 전지의 고속 충전 성능을 향상시키기 위해서는, 리튬 이차 전지용 전해액을 저점도로 구현하여 이온 전도도를 향상시키는 것이 중요하다.
- [0095] 본 발명에 따른 리튬 이차 전지는, 전해액 내 유기 용매로 FEC를 포함하여 음극 표면에 LiF 기반의 얇은 고체 전해질 중간상 층을 형성시킴과 동시에, 선형 카보네이트계 화합물을 포함하여 저점도를 구현함으로써, 고속 충전 성능을 향상시킨 특징이 있다.
- [0097] 일 실시형태에 따르면, 상기 리튬 이차 전지는, 2 C 내지 5 C의 충전 레이트 조건으로 급속 충전되는 것일 수 있다.
- [0099] 일 실시형태에 따르면, 2 C 이상의 고율 충전에서, 300 사이클 이후 용량 유지율이 90 % 이상인 것일 수 있다.
- [0100] 일 실시형태에 따르면, 2 C 조건의 고율 충전에서, 300 사이클 이후 용량 유지율이 93 % 이상인 것일 수 있다.
- [0102] 일 실시형태에 따르면, 상기 양극은, 양극 활물질로서 다양한 물질을 포함할 수 있으며, 그 성분을 특별히 제한하지 않는다.
- [0103] 일례로, 상기 양극은, 니켈, 코발트, 망간 및 이들의 혼합물일 수 있다.
- [0104] 일 실시형태에 따르면, 상기 음극은, 충방전시 표면에 고체 전해질 중간상(SEI) 층이 형성되는 것이고, 상기 고체 전해질 중간상(SEI) 층은, LiF를 포함하는 것일 수 있다.
- [0106] 이하, 실시예 및 비교예에 의하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다.

[0107] 단, 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0109] <실시예> FEC 기반 리튬 이차 전지용 전해액의 제조

[0110] FEC와 선형 카보네이트계 화합물(DMC, EMC, DEC)이 각각 25부피%, 75 부피%로 혼합된 유기 용매에, 리튬 염(LiPF₆)을 1 M 농도로 첨가하여 전해액을 제조하였다.

[0112] <비교예> EC 기반 리튬 이차 전지용 전해액의 제조

[0113] EC와 선형 카보네이트계 화합물(DMC, EMC, DEC)이 각각 25부피%, 75 부피%로 혼합된 유기 용매에, 리튬 염(LiPF₆)을 1 M 농도로 첨가하여 전해액을 제조하였다.

[0115] 상기 제조된 실시예 및 비교예의 각 전해액 조성을 표 1에 나타내었다.

표 1

	유기 용매
실시예 1	1M LiPF ₆ , FEC 25 부피%, DMC 75 부피%
실시예 2	1M LiPF ₆ , FEC 25 부피%, EMC 75 부피%
실시예 3	1M LiPF ₆ , FEC 25 부피%, DEC 75 부피%
비교예 1	1M LiPF ₆ , EC 25 부피%, DMC 75 부피%
비교예 2	1M LiPF ₆ , EC 25 부피%, EMC 75 부피%
비교예 3	1M LiPF ₆ , EC 25 부피%, DEC 75 부피%

[0118] <실험예 1> 전해액 점도에 따른 이온 전도도 및 함침 특성 평가

[0119] 실시예 전해액에서 선형 카보네이트계 용매를 변경하여 점도, 이온 전도도를 측정하고, NCM622 양극에서의 접촉각을 측정하여 함침 특성을 확인하였다.

[0120] 실시예 1 내지 3의 점도 및 이온 전도도를 표 2에 나타내었다.

표 2

	점도(cP)	이온 전도도(mS/cm)
실시예 1	2.92	10.96
실시예 2	3.37	8.07
실시예 3	4.14	6.78

[0123] 1은, 실시예 1 내지 3 전해액의 점도 및 이온 전도도와의 관계를 보여주는 그래프이다.

[0124] 도 2는, 실시예 1 내지 3 전해액의 고합재 양극에서의 접촉각을 나타낸 이미지이다.

[0126] 도 1을 참조하면, 실시예 전해액의 점도가 증가함에 따라 이온 전도도가 감소하는 것을 확인할 수 있다.

[0127] 도 2를 참조하면, 실시예 전해액의 점도가 증가함에 따라 고합재 양극에서의 접촉각이 증가하는 것을 확인할 수 있다.

[0128] 즉, 리튬 이차 전지용 전해액에 있어서, 전해액의 점도가 낮을수록 이온 전도도 및 고합재 양극으로의 함침 특

성이 향상됨을 알 수 있다.

[0130] <실험예 2> 저점도 전해액에 대한 고속 충전 성능 평가

[0131] 전해액의 점도가 낮아짐에 따라 고율 특성이 향상되고, 점도가 증가할수록 사이클이 진행됨에 따라 급격한 capacity fading이 나타나는 결과를 기반으로 하여, 선형 카보네이트계 용매 중 점도가 가장 낮은 DMC가 사용된 실시예 1 및 비교예 1의 전해액을 사용하여, 하기와 같은 실험 조건으로 리튬 이차 전지의 전기화학적 성능을 평가하였다.

[0133] 실험 조건

[0134] Cell type : NCM622/ Asahi PE/ Graphite (2032 coin full-cell)

[0135] Formation : 4.2V - 3.0V, @ 0.1C, CV (0.05C cut-off)

[0136] Standard cycle : 4.2V - 3.0V, @ 0.2C, CV (0.05C cut-off), 3cycles

[0137] Cycle : 4.2V - 3.0V, @ charge 0.5C, 1C, 2C, 3C, 5C, 7C (time cut-off) / discharge 0.5C (each 3 cycles)

[0138] Cycle : 4.2V - 3.0V, @ charge 2C (30min time cut-off), 3C (20min time cut-off) / discharge 1C (300 cycles)

[0140] 도 3은, 실시예 1 및 비교예 2 전해액을 사용한 풀 셀에서, 율특성을 평가한 그래프이다.

[0141] 도 3을 참조하면, 실시예 1(1M LiPF₆ FEC/DMC(25/75, vol%)) 전해액(2.75 cP)을 사용한 경우, 2C의 고율 충전에서 300 사이클 후 cycle retention이 93.4 %로 나타나 매우 안정적인 사이클을 갖는 것을 확인할 수 있다.

[0142] 또한, 비교예 2와 비교하여, 5 C 및 7 C의 고율 충전에서 율특성이 향상되는 것을 확인할 수 있다.

[0144] 추가적으로, 이온전도도가 높아짐에 따라(점도가 낮아짐에 따라) cycle retention값이 증가하는 경향을 확인하였는데, 이는 급속 충전 시 높은 이온전도도로 인해 리튬이온의 불균형이 해소되었기 때문인 것으로 예상할 수 있었으며, 이를 통해 전해액 벌크 특성이 급속 충전 특성에 영향을 미치는 중요한 인자라는 것을 알 수 있다.

[0146] <실험예 3> 리튬 이차 전지 전극 표면 분석

[0147] 선형 카보네이트계 용매 중 DMC가 사용된 실시예 1 및 비교예 1의 전해액을 사용하여, 하기와 같은 실험 조건으로 리튬 이차 전지의 화성 공정 후 음극 피막을 X선 광전자 분광법(XPS)을 통해 분석하였다.

[0149] 실험조건

[0150] Cell type : NCM622/ Asahi PE/ Graphite (2032 coin full-cell)

[0151] Formation : 4.2V - 3.0V, @ 0.1C, CV (0.05C cut-off)

[0153] 도 4는, 실시예 1 및 비교예 1 전해액을 사용한 풀 셀에서, 화성 공정 후 음극 피막을 분석한 XPS 분석 결과이다.

[0154] 도 4를 참조하면, 비교예 1 전해액을 사용한 경우와 비교하여, 실시예 1 전해액을 사용한 경우 Li-F 피크 강도가 증가하고, P-F 피크 강도가 소폭 감소한 것을 확인할 수 있다.

[0155] 이는, EC (LUMO : 1.24eV) 보다 LUMO가 낮은 FEC(LUMO : 0.98eV)가 먼저 환원되어Li-F(F 1s, 685eV)의 피막의 형성은 촉진되고, Li₂CO₃(C 1s, 290eV)에 의한 피막 형성은 억제되었음을 의미하는 것이다.

[0156] 또한, 실시예 전해액은, 염의 분해에 의한 P-F(F 1s, 686.5eV)에 의한 피크가 감소되어, FEC가 적용된 전해액이 염의 분해를 억제함을 알 수 있다.

[0158] <실험예 4> 전해액 점도에 따른 전기화학적 성능 평가

[0159] 실시예 및 비교예 전해액을 사용한 풀 셀에서, 선형 카보네이트계 용매에 따라 점도가 상이한 특성을 이용하여, 전해액 점도에 따른 율특성을 하기의 실험 조건으로 평가하였다.

[0161] 실험조건

[0162] Cell type : NCM622/ Asahi PE/ Graphite (2032 coin full-cell)

[0163] Formation : 4.2V - 3.0V, @ 0.1C, CV (0.05C cut-off)

[0164] Standard cycle : 4.2V - 3.0V, @ 0.2C, CV (0.05C cut-off), 3cycles

[0165] Cycle : 4.2V - 3.0V, @ charge 0.5C, 1C, 2C, 3C, 5C, 7C (time cut-off) / discharge 0.5C (each 3 cycles)

[0166] Cycle : 4.2V - 3.0V, @ charge 2C (30min time cut-off), 3C (20min time cut-off) / discharge 1C (300 cycles)

[0168] 도 5는, 비교예 1 내지 3 전해액을 사용한 풀 셀의 율특성을 나타내는 그래프이다.

[0169] 도 6은, 실시예 1 내지 3 전해액을 사용한 풀 셀의 율특성을 나타내는 그래프이다.

[0170] 도 5 및 도 6을 참조하면, 고속 충전에서 전해액의 점도가 증가함에 따라 용량이 저하되는 정도가 급격하게 증가하는 것을 확인할 수 있다.

[0171] 특히, 3 C로 충전하였을 때, 전해액의 점도가 높아질수록 사이클이 진행됨에 따라 급격한 capacity fading이 나타나는 것을 확인할 수 있다.

[0172] 또한, 상대적으로 낮은 점도와 높은 이온 전도도 값을 갖는 DMC 사용 전해액의 경우, 급속 충전 시 높은 cycle retention 값을 가지는 것을 확인할 수 있으며, 이를 통해 전해액의 벌크 특성이 급속 충전 성능을 결정하는 중요 인자임을 알 수 있다.

[0174] <실험예 5> 전해액 점도에 따른 음극에서의 리튬 삽입 정도 확인

[0175] 급속 충전 시, 전해액 점도 변화에 따른 음극에서의 리튬 이온 삽입 정도를 확인하기 위해, 실시예 1 내지 3 및 비교예 1 내지 3의 전해액을 사용하여 하기의 실험 조건으로 2016 COIN Half-cell XRD 분석을 수행하였다.

[0177] 실험조건

[0178] 0.7T Li (15) /Asahi PE/Graphite(15)

[0179] Formation : 0.01V - 1.0V, @ 0.1C, CV(0.01C cut-off)

[0180] Standard cycle : 0.01V - 1.0V, @ 0.2C, CV(0.01C cut-off), 3cycles

[0181] Cycle : 0.01-1.0V, @charge 0.5C (2hr time cut-off), 2C (30min time cut-off), 3C (20min time cut-off), 5C (12min time cut-off)

[0183] 도 7은, 실시예 1 내지 3 전해액을 사용한 half-cell 에서의 XRD 분석 결과를 나타낸 것이다.

[0184] 도 7을 참조하면, 실시예 1(1M LiPF₆ FEC/DMC(25/75,vol%))의 경우, 2C로 충전하였을 때 LiC₆ peak가 24.2° 에서

나타났지만, 다른 실시예 전해액의 경우 LiC_6 peak가 나타나지 않는 것을 확인할 수 있다.

[0185] 이를 통해, 실시예 1의 전해액의 경우 급속 충전 시 리튬화(lithiation)가 더 잘 진행되는 것을 알 수 있다.

[0186] 또한, 실시예 3(1M LiPF_6 FEC/DEC(25/75,vol%))의 경우, 음극 표면이 황금색으로 나타났지만, 2C로 충전하였을 때, LiC_6 peak가 나타나지 않는 것을 확인할 수 있었다.

[0187] 즉, 고이온전도도를 갖는 실시예 1의 전해액은, 급속 충전 특성을 향상시킴을 알 수 있다.

[0189] 도 8은, 실시예 1 내지 3 및 비교예 1 내지 3의 전해액을 사용한 half-cell의 0.5C 충전 후 XRD 분석 결과를 나타낸 것이다.

[0190] 도 8을 참조하면, 비교예 1(1M LiPF_6 EC/DEC(25/75vol%))의 전해액을 사용한 경우 0.5C로 충전하였을 때 LiC_6 peak가 나타나지 않는 반면, 실시예 전해액을 사용한 경우 0.5C로 충전하였을 때 LiC_6 peak가 나타나는 것을 확인할 수 있다.

[0191] 즉, 실시예 전해액의 경우 비교예 전해액 보다 점도가 높음에도 0.5C로 충전하였을 때 LiC_6 peak가 나타났으며, 이를 통해, 전해액이 분해되어 형성되는 피막이 급속 충전에 영향을 미치는 것을 알 수 있다.

[0193] <실험예 6> 고속 충전 성능 평가

[0194] 실시예 및 비교예 전해액을 사용한 풀 셀에서의 급속 충전 성능을 하기의 실험 조건으로 비교 평가하였다.

[0196] 실험조건

[0197] Cell type : NCM622/Asahi PE/Graphite (2032 full cell)

[0198] Formation : 4.2V - 3.0V, @ 0.1C, CV (0.05C cut-off)

[0199] Standard cycle : 4.2V - 3.0V, @ 0.2C, CV (0.05C cut-off), 3cycles

[0200] Cycle : 4.2V - 3.0V, @ charge 0.5C, 1C, 2C, 3C, 5C, 7C (time cut-off) / discharge 0.5C (each 3 cycles)

[0202] 도 9는, 실시예 및 비교예 전해액을 사용한 풀 셀에 있어서, 급속 충전 시 용량 열화 정도를 비교한 것이다.

[0203] 도 9를 참조하면, 비교예 전해액을 사용한 경우, 실시예 전해액을 사용한 경우보다 급속 충전시 방전 용량이 저하되는 정도가 큰 것을 알 수 있다.

[0204] 이는, EC 기반의 비교예 전해액을 사용한 경우, Li_2CO_3 기반의 고체 전해질 중간상 층(SEI layer)을 형성하여 전자 터널링을 통한 Li 플레이팅으로 인해 가용 Li이온의 양이 줄었기 때문이다.

[0205] 도 10은, 실시예 및 비교예 전해액을 사용한 풀 셀에 있어서, 5 C 충/방전 시 CC 및 CV 구간을 비교한 것이다.

[0206] 도 10을 참조하면, 전해액의 점도가 증가할수록 CV 구간이 증가하였고, 비교예 전해액을 사용한 경우 실시예 전해액을 사용한 경우보다 CC 구간이 짧게 나타나는 것을 확인할 수 있다.

[0207] 이는, EC 기반의 비교예 전해액을 사용한 경우, 음극 표면에 형성된 부산물 때문에 과전압이 커졌기 때문이다.

[0208] 즉, 실시예 전해액의 경우 5C의 고율충전에서 과전압이 감소되었음을 확인할 수 있다.

[0209] 또한, 점도가 낮은 선형 카보네이트계 화합물을 사용할 경우, 과전압이 감소되는 것을 알 수 있다.

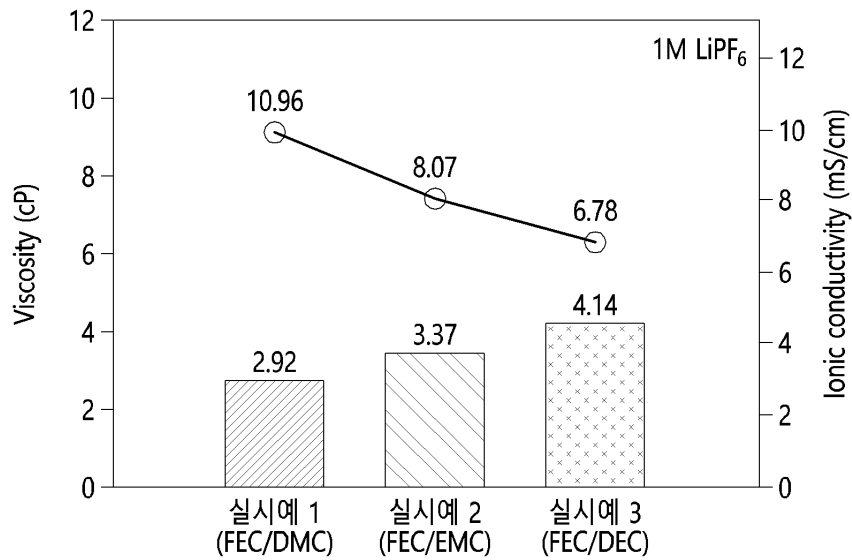
[0211] 이상과 같이 실시예들이 비록 한정된 도면에 의해 설명되었으나, 해당 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 상기를 기초로 다양한 기술적 수정 및 변형을 적용할 수 있다. 예를 들어, 설명된 기술들이 설명된 방법과 다른

순서로 수행되거나, 및/또는 설명된 시스템, 구조, 장치, 회로 등의 구성요소들이 설명된 방법과 다른 형태로 결합 또는 조합되거나, 다른 구성요소 또는 균등물에 의하여 대치되거나 치환되더라도 적절한 결과가 달성될 수 있다.

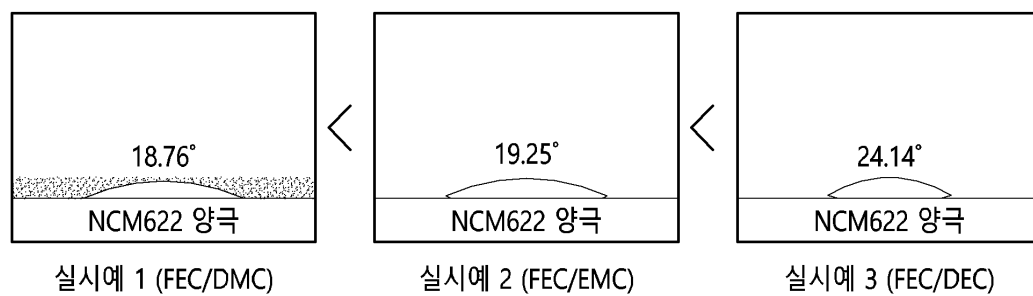
[0212] 그러므로, 다른 구현들, 다른 실시예들 및 특허청구범위와 균등한 것들도 후술하는 청구범위의 범위에 속한다.

도면

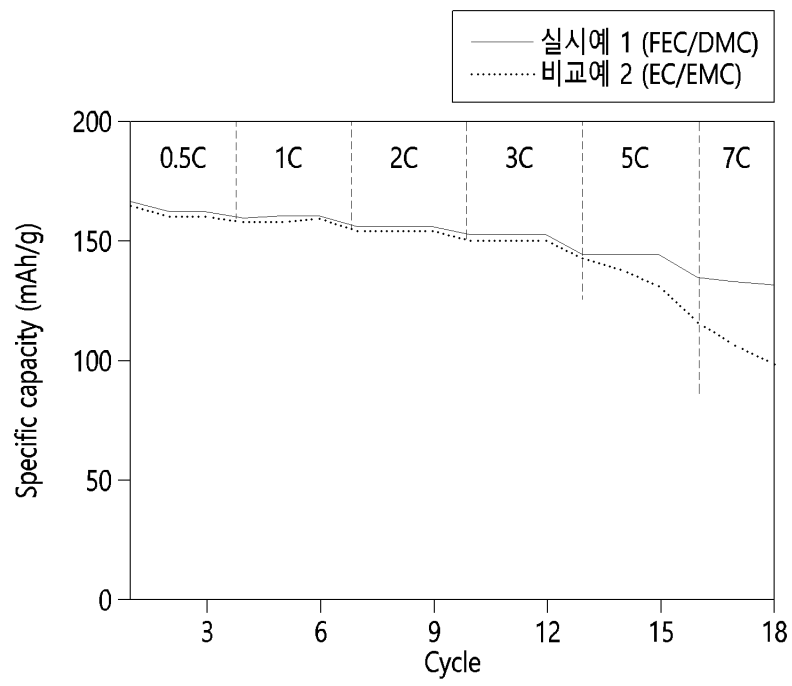
도면1



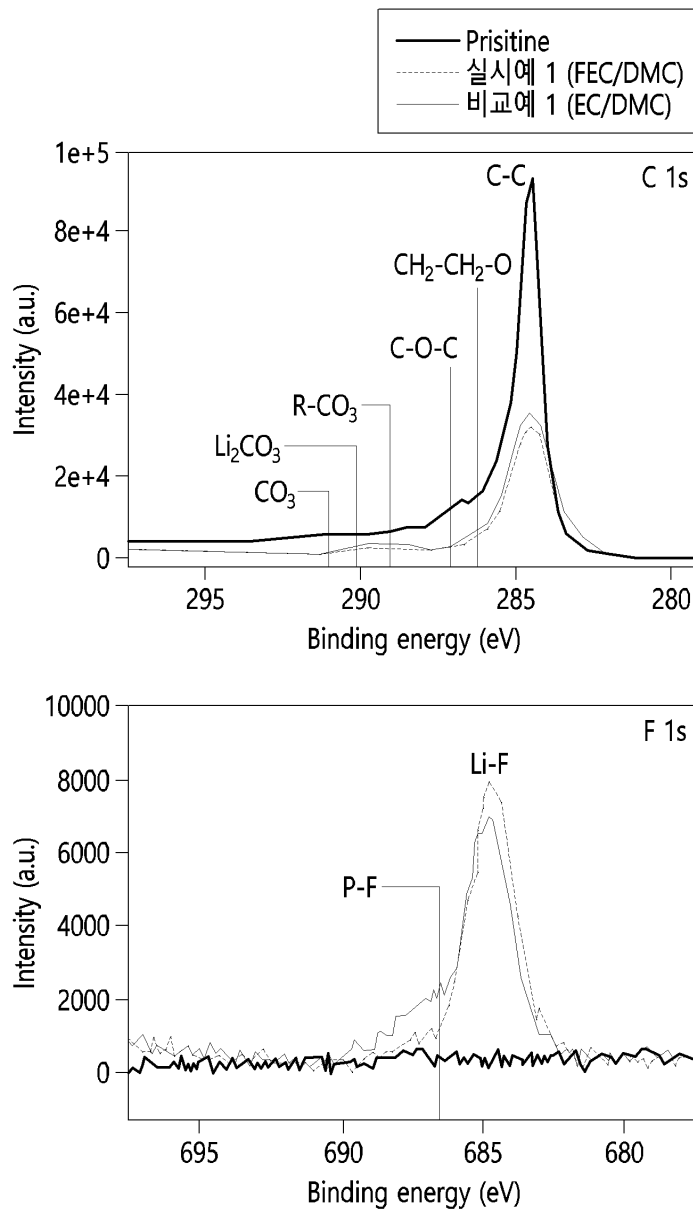
도면2



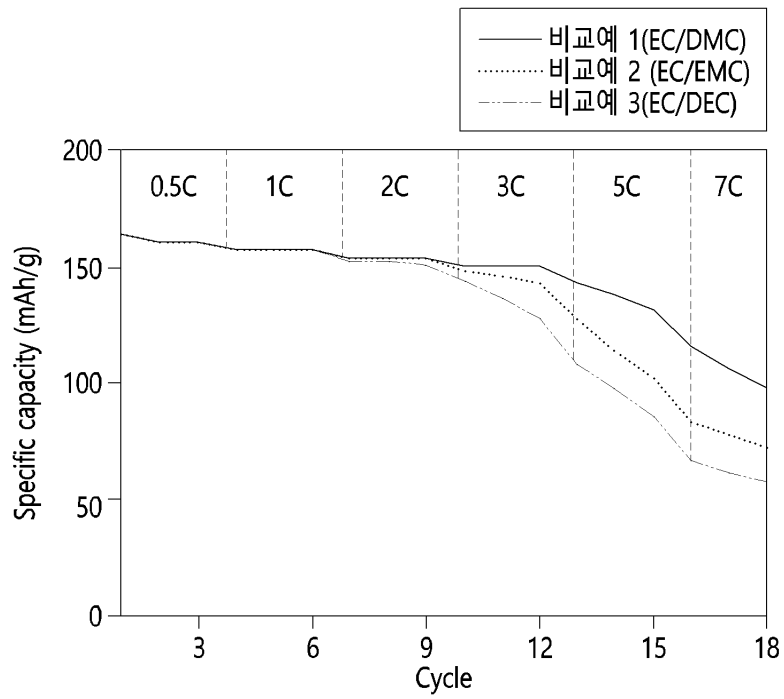
도면3



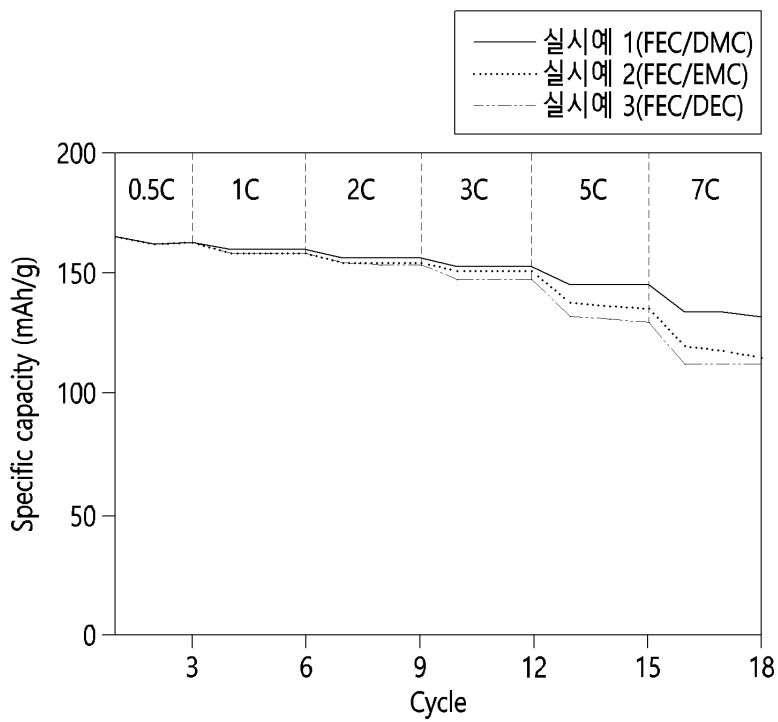
도면4



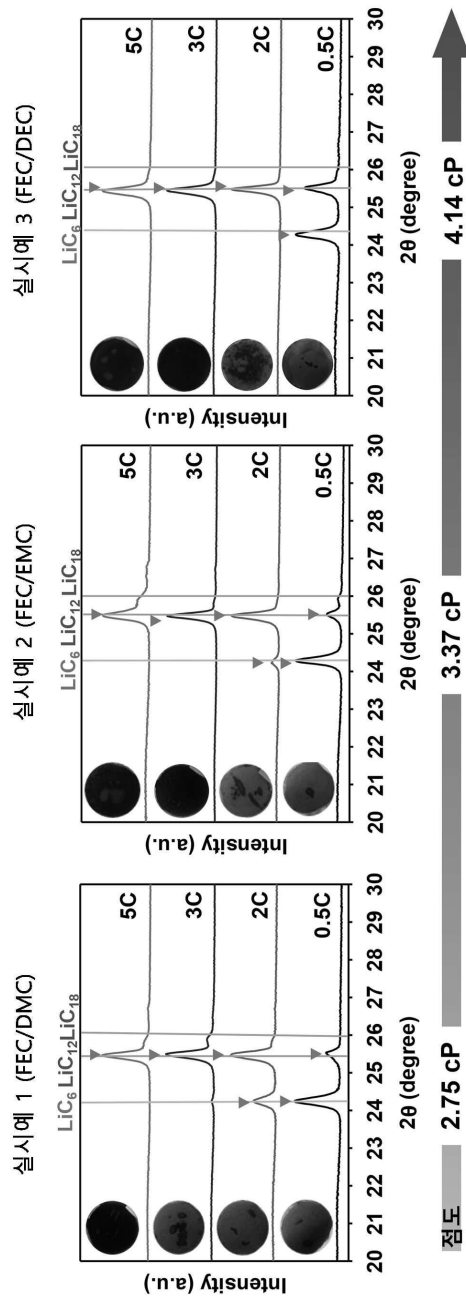
도면5



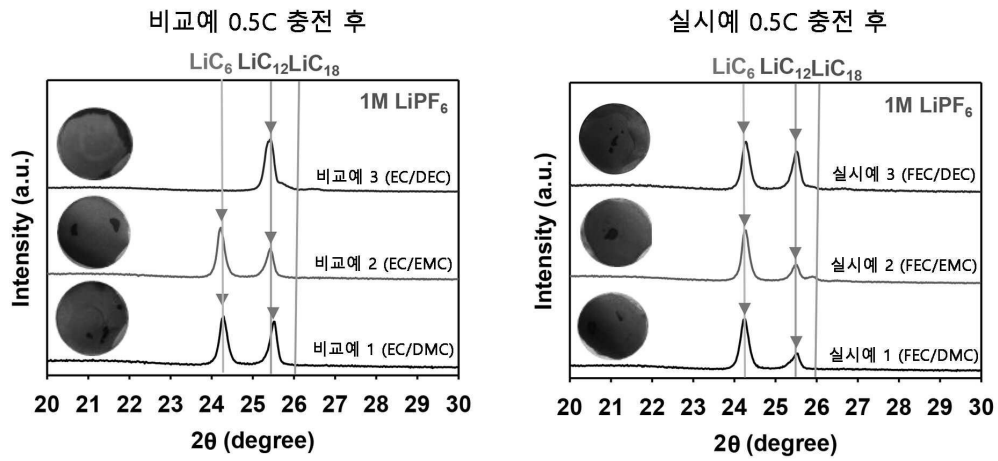
도면6



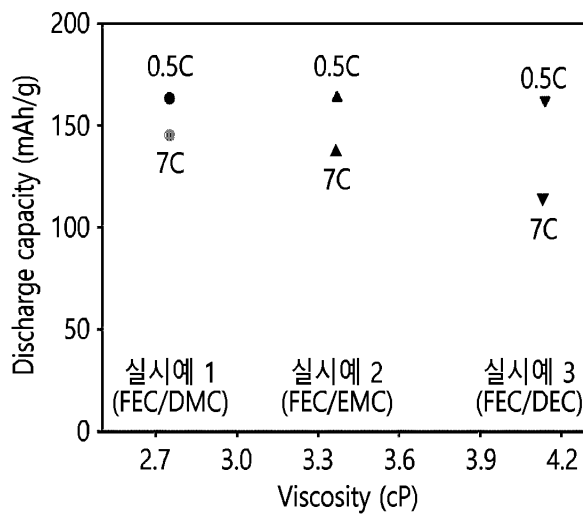
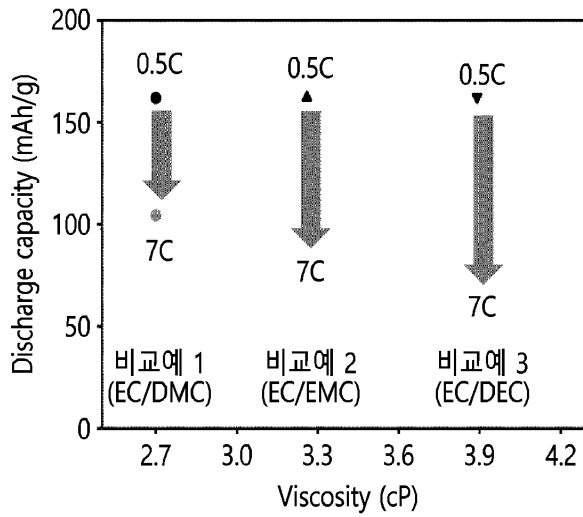
도면7



도면8



도면9



도면10

