



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0066655
(43) 공개일자 2025년05월14일

- | | |
|--|---|
| <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 10-2023-0152424</p> <p>(22) 출원일자 2023년11월07일
심사청구일자 2023년11월07일</p> | <p>(71) 출원인
충남대학교산학협력단
대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)</p> <p>(72) 발명자
송승완
세종특별자치시 다솜로 290, 304동 401호 (어진동, 한뜰마을3단지)</p> <p>이현규
충청북도 청주시 상당구 중흥로 196, 208동 403호 (용암동, 중흥마을2단지부영아파트)</p> <p>(74) 대리인
특허법인오암</p> |
|--|---|

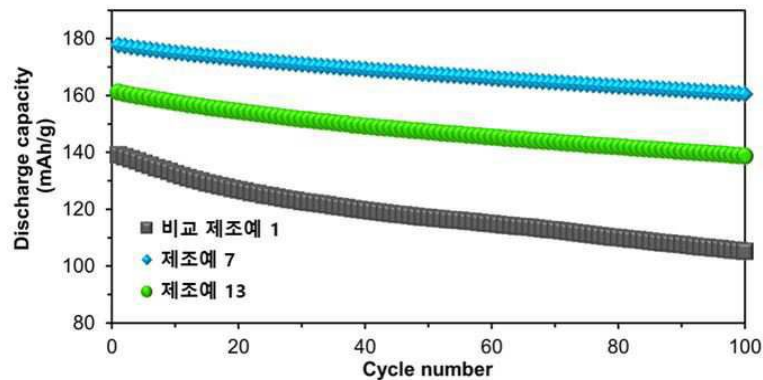
전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 고속 충전용 리튬 이차전지 전해액 및 이를 포함하는 리튬 이차전지

(57) 요약

본 발명에 의한 고속 충전용 고안전성 리튬 이차전지 전해액은 선형 카보네이트 용매 및 선형이며, 말단에 불소를 포함하는 설페이트 용매를 포함하여 불연성을 나타내면서도 고속충전에 적합한 장점이 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 10/0567 (2013.01)

H01M 2300/0037 (2013.01)

Y02E 60/10 (2020.08)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	2710006168
과제번호	RS-2024-00405185
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	나노 및 소재기술개발사업
연구과제명	배터리 열폭주 억제와 안전성 강화를 위한 난연성 액체 전해질 유래 나노 계면막 구
축 기술 개발	
기 여 율	1/1
과제수행기관명	충남대학교 산학협력단
연구기간	2024.01.01 ~ 2027.12.31

명세서

청구범위

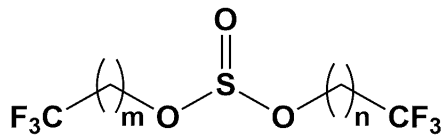
청구항 1

리튬염;

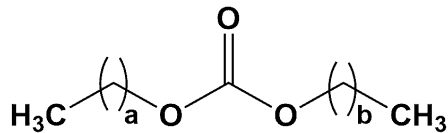
하기 화학식 1을 만족하는 제 1 용매;

하기 화학식 2를 만족하는 제 2 용매;를 포함하는 고속 충전용 리튬 이차전지 전해액.

[화학식 1]



[화학식 2]



(상기 화학식 1에서 a 및 b는 서로 독립적으로 0 또는 1 내지 5의 정수이며,

상기 화학식 2에서 m 및 n은 서로 독립적으로 0 또는 1 내지 5의 정수이다.)

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 리튬염은 LiPF_6 , LiClO_4 , LiAsF_6 , LiBF_4 , LiSbF_6 , LiAlO_4 , LiAlCl_4 , LiCF_3SO_3 , $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$, $\text{LiC}_6\text{H}_5\text{SO}_3$, $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{C}_x\text{F}_{2x+1}\text{SO}_2)(\text{C}_y\text{F}_{2y+1}\text{SO}_2)$ (단, x, y는 0 또는 자연수), LiCl , LiI , LiSCN , $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$, LiF_2BCl_2 , $\text{LiPF}_4(\text{C}_2\text{O}_4)$, $\text{LiPF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2$, 및 $\text{LiP}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ 로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상인 것을 특징으로 하는 고속 충전용 리튬 이차전지 전해액.

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 제 1 용매 : 제 2 용매는 80 : 20 내지 30 : 70의 부피비로 혼합된 것을 특징으로 하는 고속 충전용 리튬 이차전지 전해액.

청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 리튬염은 0.1 내지 5 M 농도로 포함된 것을 특징으로 하는 고속 충전용 리튬 이차전지 전해액.

청구항 5

제 1항에 있어서,

상기 화학식 1에서 a 및 b는 서로 독립적으로 0, 1 또는 2이며,

상기 화학식 2에서 m 및 n은 서로 독립적으로 0, 1 또는 2인 것을 특징으로 하는 고속 충전용 리튬 이차전지 전해액.

청구항 6

제 1항에 있어서,

상기 고속 충전용 리튬 이차전지 전해액은 비닐렌 카보네이트 및 비닐 에틸렌 카보네이트에서 선택되는 하나 이상의 첨가제를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 고속 충전용 리튬 이차전지 전해액.

청구항 7

제 6항에 있어서,

상기 첨가제는 리튬 이차전지 전해액의 총 중량 대비 0.01 내지 4 중량% 포함되는 것을 특징으로 하는 고속 충전용 리튬 이차전지 전해액.

청구항 8

제 1항에 있어서,

상기 이차전지 전해액은 25 °C에서 점도가 1.9 내지 3 cP인 것을 특징으로 하는 고속 충전용 리튬 이차전지 전해액.

청구항 9

제 1항에 있어서,

상기 고속 충전용 리튬 이차전지 전해액을 포함하는 전지는 3 C의 충방전 속도를 기준으로 100회 충방전 반복 후 용량 유지율이 80% 이상인 것을 특징으로 하는 고속 충전용 리튬 이차전지 전해액.

청구항 10

제 1항에 있어서,

상기 리튬 이차전지 전해액은 자기 소화시간(Self-extinguishing time, SET)이 6초 미만인 것을 특징으로 하는 고속 충전용 리튬 이차전지 전해액.

청구항 11

제 1항 내지 제 10항에서 선택되는 어느 한 항의 리튬 이차전지 전해액, 양극, 음극 및 분리막을 포함하는 리튬 이차전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 고속 충전에서도 높은 성능을 나타낼 수 있는 불연성의 리튬 이차전지 전해액 및 이를 포함하는 리튬 이차전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 리튬 이차전지는 현재 가장 광범위하게 사용되는 에너지 저장수단 중 하나로, 양극, 음극, 분리막 및 전해액의 기본 구성을 갖고 있다. 이들 중 전해액은 통상적으로 리튬 이온 전도성을 갖는 비수계 유기 전해액을 이용하나, 이러한 비수계 유기 전해액은 화재에 취약한 문제점이 있다. 특히 리튬 이차전지의 집적화 및 고용량화 경향에 따라, 이차 전지에서 화재 또는 폭발 등의 사고가 발생하는 경우 인체 뿐만 아니라 재산상 큰 손실을 유발할 위험이 있다.

[0003] 특히 최근 수요가 급격히 증가하고 있는 전기 자동차에 사용되는 배터리의 경우 화재 및 폭발 위험성이 증폭되기 때문에 이를 극복하고 안전성을 확보하기 위한 다양한 시도가 계속되고 있다.

[0004] 한편, 이차전지의 고용량화 경향에 따라 충전 및 방전 속도가 사용 효율 및 사용자의 만족도에 큰 영향을 미치고 있다. 그러나, 이차전지를 고속으로 충방전 시키는 경우 통상의 이차전지는 용량 유지율이 급격히 낮아지는 문제가 발생할 수 있다.

[0005] 대한민국 등록특허공보 제10-2417211호에서는 비발화성을 갖는 리튬 이차전지용 전해액에 대해 개시하고 있다. 그러나 이러한 비발화성 전해질의 경우에도 고속충전에서 충분한 내구도를 나타내기 어려운 한계가 있다. 이에, 비발화성을 나타내면서도 고속 충전에서도 우수한 용량 유지율을 나타낼 수 있는 이차전지에 대한 개발이 필요한 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허공보 제10-2417211호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명의 목적은 불연성을 나타내면서도 고속충전 시 높은 용량 유지율을 확보하여 고속 충전에 적합한 리튬 이차전지 전해액을 제공하는 것이다.

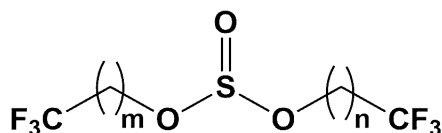
과제의 해결 수단

[0008] 본 발명에 의한 고속 충전용 리튬 이차전지 전해액은 리튬염;

[0009] 하기 화학식 1을 만족하는 제 1 용매;

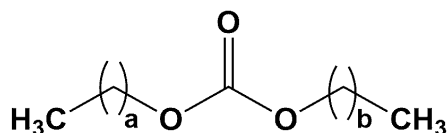
[0010] 하기 화학식 2를 만족하는 제 2 용매;를 포함한다.

[0011] [화학식 1]



[0012]

[0013] [화학식 2]



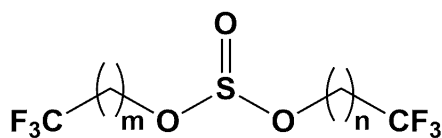
[0014]

- [0015] 상기 화학식 1에서 a 및 b는 서로 독립적으로 0 또는 1 내지 5의 정수이며, 상기 화학식 2에서 m 및 n은 서로 독립적으로 0 또는 1 내지 5의 정수이다.
- [0016] 본 발명의 일 실시예에 의한 고속 충전용 리튬 이차전지 전해액에서 상기 리튬염은 LiPF_6 , LiClO_4 , LiAsF_6 , LiBF_4 , LiSbF_6 , LiAlO_4 , LiAlCl_4 , LiCF_3SO_3 , $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$, $\text{LiC}_6\text{H}_5\text{SO}_3$, $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_3)_2$, $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{C}_x\text{F}_{2x+1}\text{SO}_2)(\text{C}_y\text{F}_{2y+1}\text{SO}_2)$ (단, x, y는 0 또는 자연수), LiCl , LiI , LiSCN , $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$, $\text{LiF}_2\text{BC}_2\text{O}_4$, $\text{LiPF}_4(\text{C}_2\text{O}_4)$, $\text{LiPF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2$, 및 $\text{LiP}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ 로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상인 것을 특징으로 할 수 있다.
- [0017] 본 발명의 일 실시예에 의한 고속 충전용 리튬 이차전지 전해액에서 상기 제 1 용매 : 제 2 용매는 80 : 20 내지 30 : 70의 부피비로 혼합된 것을 특징으로 할 수 있다.
- [0018] 본 발명의 일 실시예에 의한 고속 충전용 리튬 이차전지 전해액에서 상기 리튬염은 0.1 내지 5 M 농도로 포함된 것을 특징으로 할 수 있다.
- [0019] 본 발명의 일 실시예에 의한 고속 충전용 리튬 이차전지 전해액에서 상기 화학식 1에서 a 및 b는 서로 독립적으로 0, 1 또는 2이며, 상기 화학식 2에서 m 및 n은 서로 독립적으로 0, 1 또는 2인 것을 특징으로 할 수 있다.
- [0020] 본 발명의 일 실시예에 의한 고속 충전용 리튬 이차전지 전해액에서 상기 고속 충전용 리튬 이차전지 전해액은 비닐렌 카보네이트 및 비닐 에틸렌 카보네이트에서 선택되는 하나 이상의 첨가제를 더 포함하는 것을 특징으로 할 수 있다.
- [0021] 본 발명의 일 실시예에 의한 고속 충전용 리튬 이차전지 전해액에서 상기 첨가제는 리튬 이차전지 전해액의 총 중량 대비 0.01 내지 4 중량% 포함되는 것을 특징으로 할 수 있다.
- [0022] 본 발명의 일 실시예에 의한 고속 충전용 리튬 이차전지 전해액에서 상기 이차전지 전해액은 25 °C에서 점도가 1.8 내지 3 cP인 것을 특징으로 할 수 있다.
- [0023] 본 발명의 일 실시예에 의한 고속 충전용 리튬 이차전지 전해액에서 상기 고속 충전용 리튬 이차전지 전해액을 포함하는 전지는 3 C의 충방전 속도를 기준으로 100회 충방전 반복 후 초기 대비 용량 유지율이 80% 이상인 것을 특징으로 할 수 있다.
- [0024] 본 발명의 일 실시예에 의한 고속 충전용 리튬 이차전지 전해액에서 상기 리튬 이차전지 전해액은 자기 소화시간(Self-extinguishing time, SET)이 6초 미만인 것을 특징으로 할 수 있다.
- [0025] 본 발명은 또한 리튬 이차전지를 제공하며, 본 발명에 의한 리튬 이차전지는 본 발명의 일 실시예에 의한 고속 충전용 리튬 이차전지 전해액, 양극, 음극 및 분리막을 포함한다.

발명의 효과

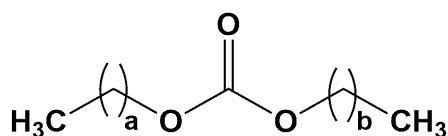
- [0026] 본 발명에 의한 고속 충전용 리튬 이차전지 전해액은 리튬염; 하기 화학식 1을 만족하는 제 1 용매; 하기 화학식 2를 만족하는 제 2 용매;를 포함하여 불연성을 나타내면서도 고속 충전시에도 높은 용량 유지율을 확보할 수 있는 장점이 있다.

- [0027] [화학식 1]



- [0028]

- [0029] [화학식 2]



- [0030]

- [0031] 상기 화학식 1에서 a 및 b는 서로 독립적으로 0 또는 1 내지 5의 정수이며, 상기 화학식 2에서 m 및 n은 서로

독립적으로 0 또는 1 내지 5의 정수이다.

도면의 간단한 설명

[0032] 도 1은 본 발명의 제조예에 의한 전해질을 적용한 전지의 사이클 반복에 따른 용량 유지율을 대비하고 그 결과를 도시한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0033] 본 발명의 실시예들에 대한 이점 및 특징, 그리고 그것들을 달성하는 방법은 첨부되는 도면과 함께 상세하게 후술되어 있는 실시예들을 참조하면 명확해질 것이다. 그러나 본 발명은 이하에서 개시되는 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 수 있으며, 단지 본 실시예들은 본 발명의 개시가 완전하도록 하고, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이며, 본 발명은 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다. 명세서 전체에 걸쳐 동일 참조 부호는 동일 구성 요소를 지칭한다.

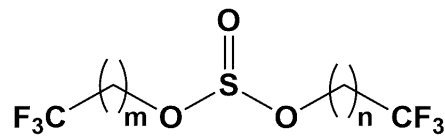
[0034] 본 발명의 실시예들을 설명함에 있어서 공지 기능 또는 구성에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는 그 상세한 설명을 생략할 것이다. 그리고 후술되는 용어들은 본 발명의 실시예에서의 기능을 고려하여 정의된 용어들로서 이는 사용자, 운용자의 의도 또는 관례 등에 따라 달라질 수 있다. 그러므로 그 정의는 본 명세서 전반에 걸친 내용을 토대로 내려져야 할 것이다.

[0035] 본 발명에 의한 고속 충전용 리튬 이차전지 전해액은 리튬염;

[0036] 하기 화학식 1을 만족하는 제 1 용매;

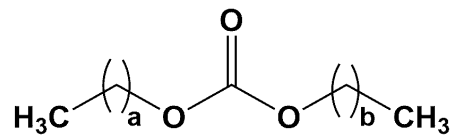
[0037] 하기 화학식 2를 만족하는 제 2 용매;를 포함한다.

[0038] [화학식 1]



[0039]

[0040] [화학식 2]



[0041]

[0042] 상기 화학식 1에서 a 및 b는 서로 독립적으로 0 또는 1 내지 5의 정수이며, 상기 화학식 2에서 m 및 n은 서로 독립적으로 0 또는 1 내지 5의 정수이다.

[0043] 본 발명에 의한 고속 충전용 리튬 이차전지 전해액은 화학식 1과 같은 선형 카보네이트계 용매 및 화학식 2와 같은 불소화 선형 카보네이트계 용매를 혼합하여 전해액의 용매로 이용함으로써, 불연성을 확보하면서도 고속 충전의 반복에도 높은 용량 유지율을 나타낼 수 있는 장점이 있다.

[0044] 종게는, 화학식 1에서 a 및 b는 서로 독립적으로 0, 1 또는 2이며, 화학식 2에서 m 및 n은 서로 독립적으로 0, 1 또는 2일 수 있으며, 이러한 a, b, m 또는 n을 만족함으로써, 점도의 지나친 상승을 예방하면서도 전지에 적용 시 우수한 물성을 나타낼 수 있다.

[0045] 상기 제 1 용매 : 제 2 용매의 부피비는 80 : 20 내지 30 : 70, 종게는 80 : 20 내지 70 : 30, 더욱 종게는 78 : 22 내지 72 : 28, 가장 종게는 77 : 23 내지 75 : 25일 수 있다. 이러한 범위를 만족하여 전해액이 낮은 점도를 유지할 수 있으며, 불연 특성을 나타내는 특징이 있다.

[0046] 본 발명의 일 실시예에 의한 고속 충전용 리튬 이차전지 전해액에서 리튬염은 LiPF_6 , LiClO_4 , LiAsF_6 , LiBF_4 , LiSbF_6 , LiAlO_4 , LiAlCl_4 , LiCF_3SO_3 , $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$, $\text{LiC}_6\text{H}_5\text{SO}_3$, $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_3)_2$, $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{C}_x\text{F}_{2x+1}\text{SO}_2)(\text{C}_y\text{F}_{2y+1}\text{SO}_2)$ (단, x, y는 0 또는 자연수), LiCl , LiI , LiSCN , $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$, $\text{LiF}_2\text{BCl}_2\text{O}_4$,

$\text{LiPF}_4(\text{C}_2\text{O}_4)$, $\text{LiPF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2$, 및 $\text{LiP}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ 로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상, 총계는 LiPF_6 , LiClO_4 , LiAsF_6 , LiBF_4 , LiSbF_6 , LiAlO_4 및 LiAlCl_4 에서 선택되는 하나 또는 둘 이상, 더욱 총계는 LiPF_6 를 이용할 수 있다. 이때 리튬염은 0.1 내지 5 M, 총계는 0.5 내지 2 M 농도로 포함될 수 있다.

[0047] 본 발명의 일 실시예에 의한 고속 충전용 리튬 이차전지 전해액은 비닐렌 카보네이트 및 비닐 에틸렌 카보네이트에서 선택되는 하나 이상의 첨가제를 더 포함할 수 있다. 이러한 첨가제를 첨가함으로써 SEI(Solid Electrolyte Interface) 막의 형성을 촉진할 수 있으며, 이에 따라 전지에 적용 시 수명을 향상시킬 수 있다. 이러한 첨가제는 리튬 이차전지 전해액의 총 중량 대비 0.01 내지 4 중량%, 총계는 0.5 내지 3 중량% 포함될 수 있으며, 이러한 범위를 만족하여 전지가 높은 방전용량을 나타내면서도 우수한 내구도를 유지할 수 있는 장점이 있다.

[0048] 본 발명의 일 실시예에 의한 고속 충전용 리튬 이차전지 전해액은 25 °C에서 점도가 1.8 내지 3 cP, 총계는 2 내지 2.5 cP를 만족할 수 있다. 이러한 점도를 만족하여 높은 이온전도도 및 전지 성능을 확보할 수 있다. 구체적으로, 본 발명의 일 실시예에 의한 고속 충전용 리튬 이차전지 전해액을 적용한 이차전지를 기준으로 0.1 C 충방전 테스트 결과와 대비하여 3 C 충방전 테스트를 3회 반복한 후 용량 유지율을 대비하면, 82% 이상, 총계는 85 내지 95%의 용량유지율을 나타내는 특징이 있다. 아울러 리튬 이차전지 전해액을 적용한 이차전지를 3 C로 충방전한 경우 초기 방전 용량이 180 mAh/g 이상, 구체적으로 185 내지 200 mAh/g을 만족할 수 있으며, 3C로 100회 충방전 반복 후 초기 대비 용량 유지율이 80% 이상, 총계는 83 내지 90%를 만족하는 특징이 있으며 이러한 높은 내구도로 고속 충전에서도 장기간 우수한 전지 성능을 유지할 수 있다. 이에 더하여, 본 발명의 일 실시예에 의한 리튬 이차전지 전해액은 자기 소화시간(Self-extinguishing time, SET)이 6초 미만의 불연성을 만족하는 특징이 있으며, 이에 따라 전지에 적용 시 높은 안전성을 확보할 수 있는 장점이 있다.

[0050] 본 발명은 또한 리튬 이차전지를 제공하며, 본 발명에 의한 리튬 이차전지는 본 발명의 일 실시예에 의한 리튬 이차전지 전해액, 양극, 음극 및 분리막을 포함할 수 있다. 상술한 바와 같이 본 발명에 의한 리튬 이차전지는 화학식 1과 같은 선형 카보네이트계 용매 및 화학식 2와 같은 불소화 선형 카보네이트계 용매를 혼합 용매로 이용한 전해질을 이용함으로써 높은 방전용량 및 용량 유지율을 나타내는 장점이 있다.

[0051] 보다 구체적으로, 상기 리튬 이차전지는 양극활물질을 포함하는 양극; 음극활물질을 포함하는 음극; 상기 리튬 이차전지용 비발화성 전해액; 및 분리막;을 포함하는 것일 수 있다.

[0052] 더욱 상세하게는, 양극활물질을 포함하는 양극; 음극활물질을 포함하는 음극; 리튬염; 및 상술한 본 발명의 일 실시예에 의한 고속 충전용 리튬 이차전지 전해액; 및 분리막;을 포함할 수 있다.

[0053] 상기 양극, 음극 및 분리막은 당업계에서 통상적으로 사용되는 것이라면 특별히 한정하지 않고 사용할 수 있다. 구체적으로, 본 발명의 일 예에 있어, 상기 양극에 포함되는 양극활물질은 LiCoO_2 , LiMnO_2 , LiNiO_2 , $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{MyO}_2$ (M은 2가 또는 3가 금속 또는 전이금속), $w\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-w)\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$, $\text{LiMn}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_4$ (M은 전이금속) 또는 LiFePO_4 , LiMnPO_4 , LiCoPO_4 , $\text{LiFe}_{1-x}\text{M}_x\text{PO}_4$ (M은 전이금속), $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{(0.8-a)}\text{MaO}_2$ (M은 2가 또는 3가 금속 또는 전이금속), $\text{Li}_2\text{N}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$ (N은 2가, 3가 또는 4가 금속 또는 전이금속, M은 2가 또는 3가 금속 또는 전이금속), $\text{Li}_{1+x}\text{N}_{y-z}\text{M}_z\text{O}_2$ (N은 Ti 또는 Nb, M은 V, Ti, Mo 또는 W), $\text{Li}_4\text{Mn}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_5$ (M은 금속 또는 전이금속), $\text{Li}_x\text{M}_{2-x}\text{O}_2$ (M은 Ti, Zr, Nb, Mn 등 금속 또는 전이금속), $\text{Li}_2\text{O}/\text{Li}_2\text{Ru}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$ (M은 금속 또는 전이금속) 등이 사용될 수 있으나, 이는 일 예시일 뿐 기 공지된 양극활물질이라면 제한되지 않는다.

[0054] 또한, 상기 양극은 도전제 및 바인더를 더 포함할 수 있다. 구체적으로 상기 도전제는 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, 서머블랙, 탄소섬유, 탄소나노튜브, 탄소나노와이어, 그래핀 등의 탄소계 물질; 구리, 니켈, 알루미늄, 은 등의 금속 분말 또는 금속 섬유; 산화아연, 티탄산 칼륨 등의 도전성 위스키; 산화 티탄 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 기 공지된 도전제라면 제한되지 않는다.

[0055] 상기 바인더는 양극활물질 입자들 간 또는 양극활물질과 집전체와의 접착력을 향상시키는 역할을 한다. 구체적인 예로는 폴리비닐리덴플로라이드(PVDF), 폴리이미드(PI), 폴리아크릴산(PAA), 폴리비닐알코올(PVA), 카르복시

메틸셀룰로우스(CMC), 전분, 히드록시프로필 셀룰로우스, 재생 셀룰로우스, 폴리비닐피롤리돈(PVP), 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌-디엔 폴리머(EPDM), 술폰화-EPDM, 스티렌-부타디엔 고무, 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.

[0056] 본 발명의 일 예에 있어, 상기 음극은 양극과 마찬가지로 음극활물질을 구리 집전체에 직접 코팅하거나 별도의 지지체 상에 캐스팅하고 이 지지체로부터 박리시킨 음극활물질 필름을 구리 집전체에 라미네이션하여 제조할 수 있다.

[0057] 상기 음극으로는 리튬 금속이나 리튬 합금, 또는 리튬이온을 인터칼레이션/디인터칼레이션할 수 있는 음극활물질이 사용된다. 구체적인 일 예시로, 상기 음극활물질은 코크스, 인조 흑연, 천연 흑연, 소프트카본, 하드카본, 유기 고분자 화합물 연소체, 탄소 섬유, 탄소 나노튜브, 그래핀, 실리콘, 실리콘산화물, 주석, 주석산화물, 게르마늄, 또는 실리콘, 실리콘산화물, 주석, 주석산화물 또는 게르마늄이 포함된 흑연 복합재, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 또는 TiO_2 등이 사용될 수 있으나, 이는 일 예시일 뿐 기 공지된 음극활물질이라면 제한되지 않는다.

[0058] 본 발명의 일 예에 있어, 상기 분리막은 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드 또는 이들의 2층 이상의 다층막이 사용될 수 있으며, 세라믹 코팅 등이 도입된 분리막 등을 이용할 수 있으나, 이는 일 예시일 뿐 기 공지된 분리막이라면 제한되지 않는다.

[0059] 한편, 상기 리튬 이차전지는 리튬이온 이차전지, 리튬금속 이차전지 또는 전고체 리튬 이차전지 등일 수 있으며, 스마트폰 등의 휴대용 전자기기, 웨어러블 전자기기, 파워툴, 전기자동차(EV, electric vehicle), 에너지 저장 장치(ESS, energy storage system), 전기 자전거 및 전기 스쿠터 등을 포함하는 전기이륜차, 또는 전기골프 카트 등에 활용될 수 있다. 또한, 본 발명의 리튬이차전지는 코인형 외에 각형, 원통형 또는 파우치형 등 다양한 형상으로 제작 가능하다.

[0061] 이하, 본 발명을 실시예 및 비교예에 의해 구체적으로 설명한다. 아래 실시예는 본 발명의 이해를 돕기 위한 것일 뿐이며, 본 발명의 범위가 아래 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0062] [제조예 1]

[0063] 에틸메틸 카보네이트(EMC) : 비스(2,2,2-트리플루오로에틸)설페이트(FES)를 5:5의 부피비로 혼합하여 혼합 유기용매를 준비하였다. 상기 혼합 유기용매에 LiPF_6 를 1.0 M 농도가 되도록 첨가하여 1.0M LiPF_6 /EMC:FES(5:5) 전해액을 제조하였다. 추가로 비닐렌 카보네이트(VC)를 첨가제로 전해액의 총 중량에 대해, 2 중량%로 첨가하였다.

[0065] [제조예 2]

[0066] EMC 대신 디에틸 카보네이트(DEC)를 상용한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일하게 제조하였다.

[0068] [제조예 3]

[0069] EMC 대신 디메틸 카보네이트(DMC)를 상용한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일하게 제조하였다.

[0071] [제조예 4 내지 12]

[0072] 제조예 3과 같은 방법으로 제조하되, DMC 및 FES의 혼합비를 하기 표 1과 같이 달리하여 각각 전해액을 제조하였다.

[0074] [제조예 13]

[0075] DMC:FES:메틸(2,2,2-트리플루오로에틸) 카보네이트(FEMC) 를 71:24:5의 부피비로 혼합한 것 외 모든 과정을 제

조에 1과 동일하게 진행하였다.

[0077] [비교 제조예 1]

[0078] 에틸렌 카보네이트(EC):EMC:DEC를 25:45:30의 부피비로 혼합한 것 외 모든 과정을 실시예 1과 동일하게 진행하였다.

[0080] [비교 제조예 2]

[0081] 프로필렌 카보네이트(PC): FEMC:FES를 30:55:15의 부피비로 혼합한 것 외 모든 과정을 실시예 1과 동일하게 진행하였다.

[0083] [비교 제조예 3]

[0084] DMC를 유기 용매로 단독 혼합한 것 외 모든 과정을 제조예 1과 동일하게 진행하였다.

[0086] 불연성 및 점도 확인

[0087] 각 제조예에서 제조된 전해액에 대하여 자기 소화시간(Self-extinguishing time, SET) 및 25 ℃에서 점도를 측정하고 그 결과를 하기 표 1로 나타내었다.

[0088] 구체적으로, 자기 소화시간은 각 전해액을 토치로 발화시키고, 토치 제거 후 전해액 무게(g) 당 자기 소화시간(초)를 측정하였다. SET가 6 미만인 경우 불연성, 6 이상 20 미만인 경우 난연성, 20 이상인 경우 가연성으로 정의하였다.

표 1

[0090]		제1용매	제2용매	제3용매	제4용매	부피 비	불연성 (SET (초/g))	점도 (cP)
	제조예 1	EMC	FES	-	-	50:50	불연성(0)	4.27
	제조예 2	DEC	FES	-	-	50:50	불연성(0)	4.75
	제조예 3	DMC	FES	-	-	50:50	불연성(0)	3.37
	제조예 4	DMC	FES			90:10	가연성(62)	1.80
	제조예 5	DMC	FES	-	-	80:20	가연성(22)	1.99
	제조예 6	DMC	FES	-	-	78:22	불연성(0)	2.04
	제조예 7	DMC	FES	-	-	76:24	불연성(0)	2.15
	제조예 8	DMC	FES	-	-	74:26	불연성(0)	2.19
	제조예 9	DMC	FES	-	-	72:28	불연성(0)	2.23
	제조예 10	DMC	FES	-	-	70:30	불연성(0)	2.71
	제조예 11	DMC	FES	-	-	30:70	불연성(0)	4.80
	제조예 12	DMC	FES	-	-	20:80	불연성(0)	5.39
	제조예 13	DMC	FES	FEMC	-	71:24:5	불연성(0)	2.34
	비교 제조예 1	EMC	-	DEC	EC	45:30:25	가연성(60)	3.28
	비교 제조예 2	FEMC	FES	-	PC	55:15:30	불연성(0)	5.7
	비교 제조예 3	DMC	-	-	-	100:0	가연성(64)	1.59

[0091] 표 1을 참고하면, 비교 제조예 1 및 3의 용매를 사용한 경우 가연성을 보이는 것을 확인할 수 있다. 반면, 제조예 4내지 5를 제외한 모든 전해액은 불연성을 나타내는 것을 확인할 수 있다. 특히 제조예 6의 경우 가연성 물질로 알려진 DMC를 78 부피% 포함함에도 자기소화시간이 6초 미만으로 불연성을 나타내는 특징이 있는 것을 확인할 수 있다.

[0092] 아울러, 제조예 4 내지 10의 경우 25 ℃에서 1.8 내지 3 cP의 점도를 나타내며, 비교 제조예 1 및 2의 경우 각

각 3.28 및 5.7로 상대적으로 높은 점도를 나타내는 것을 확인할 수 있다.

[0094] 고속 충전 특성 테스트 1

[0095] 고로딩의 흑연 음극, $\text{LiNi}_{0.88}\text{Co}_{0.08}\text{Mn}_{0.04}\text{O}_2$ 양극 (면적 당 활물질: 18 mg/cm^2), 제조예 7, 제조예 13 및 비교 제조예 1에서 제조된 전해액 및 분리막(세라믹이 코팅된 폴리에틸렌(PE), MS-PCS 15)으로 구성된 2032 코인 리튬이온전지(폴셀)를 제작하였다.

[0096] 0.1C(10시간 충전), 0.2C(5시간 충전), 0.5C(2시간 충전), 1C(1시간 충전), 2C(30분 충전), 3C(20분 충전)로 2.7-4.2V 전압구간에서 상기 전해액을 포함하는 리튬이온전지의 사이클을 각 3회 실시하여 0.1 C 충전시 대비 용량유지율을 산출하고 그 결과를 하기 표 4로 나타내었다.

[0097] 용량유지율(%) = (각 방전용량 3회 평균/0.1C 방전용량 3회 평균) x 100

표 2

	흑연// $\text{LiNi}_{0.88}\text{Co}_{0.08}\text{Mn}_{0.04}\text{O}_2$ 리튬이온전지					
	고속 충전 특성 테스트 1					
	0.1C	0.2C	0.5C	1C	2C	3C
제조예 7	100	96	92	90	89	88
제조예 13	100	92	88	85	84	83
비교 제조예 1	100	82	88	84	82	81

[0100] 상기 표 2에 기재된 바와 같이, 제조예 7 및 13의 전해액은 비교 제조예 1의 전해액 대비 고속 충전 조건에서 향상된 고속 충전 특성을 보였으며, 특히 제조예 7의 전해액을 적용한 경우 가장 우수한 고속 충전 특성을 나타내는 것을 확인할 수 있다. 구체적으로, 제조예 7의 전해액을 포함하는 리튬 이온 전지의 경우 1C 조건에서 0.1 C 대비 용량 유지율이 3회 충방전 반복 후 88 내지 93%를 만족할 수 있으며, 2C 조건에서 86 내지 91%를 만족할 수 있고, 3 C의 조건에서 85 내지 91%를 만족하는 것을 확인할 수 있다. 이는 본 발명 전해액 사용으로 흑연 음극활물질이 상용화 수준의 고로딩으로 적용된 고에너지밀도 전지의 고속 충전이 가능함을 나타낸다.

[0102] 고속 충전 사이클 테스트

[0103] 고로딩의 흑연 음극, $\text{LiNi}_{0.88}\text{Co}_{0.08}\text{Mn}_{0.04}\text{O}_2$ 양극 (면적 당 활물질: 18 mg/cm^2), 제조예 7, 제조예 13 및 비교 제조예 1에서 제조된 전해액 및 분리막(세라믹이 코팅된 PE)으로 구성된 2032 코인 리튬이온전지(폴셀)를 제작하였다.

[0104] 고속 충전 조건인 3C(20분 충전)로 2.7-4.2 V 전압구간에서 상기 전해액을 포함하는 리튬이온전지의 충방전 사이클을 100회 실시하여 무게당 방전용량(specific gravimetric capacity)을 측정하고 초기 방전용량 대비 용량유지율을 산출하여 그 결과를 하기 표 5로 나타내었다.

[0105] 용량유지율(%) = (100회의 방전용량(3C)/1회의 방전용량(3C)) x 100

표 3

	흑연// $\text{LiNi}_{0.88}\text{Co}_{0.08}\text{Mn}_{0.04}\text{O}_2$ 리튬이온전지	
	고속 충전 사이클 테스트	
	1회차 방전 용량(3C) (mAh/g)	100회 용량유지율(3C)(%)
제조예 7	190	85
제조예 13	162	86
비교 제조예 1	139	76

[0108] 상기 표 3에 기재된 바와 같이, 제조예 7, 및 제조예 13의 전해액은 비교 제조예 1의 전해액 대비 3C(20분 충전) 고속 충전 조건에서 방전용량 및 용량유지율 특성을 향상시켰다. 이들 중에서도 특히 제조예 7의 전해액을 적용한 경우 방전용량 및 용량 유지율이 높은 것을 확인할 수 있으며, 구체적으로, 제조예 7의 전해액을 적용한 경우 초기 방전용량이 180 mAh/g 이상이며, 100회 충방전 반복에도 용량 유지율이 85% 이상인 것을 확인할 수 있다.

[0109] 이는 본 발명의 저점도 전해액 사용으로 흑연 음극활물질이 상용화 수준의 고로딩으로 적용된 고에너지밀도 전지의 고속 충전 사이클 진행시 전지 수명이 향상됨을 나타낸다. 즉, 환형 용매를 사용한 비교 제조예 1과 대비하여, 선형 불소 치환 설펜이트와 선형 카보네이트 용매를 사용하여 더 낮은 점도에서 현저히 향상된 고속 충전 사이클 성능을 나타내는 것을 확인할 수 있다.

도면

도면1

