(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0070974
(43) 공개일자 2022년05월31일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 10/0567 (2010.01) *H01M 10/052* (2010.01)
H01M 4/525 (2010.01)
(52) CPC특허분류
H01M 10/0567 (2013.01)
H01M 10/052 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2020-0158097
(22) 출원일자 2020년11월23일
심사청구일자 2020년11월23일

(71) 출원인
울산과학기술원
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(72) 발명자
최남순
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
홍성유
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인 무한

전체 청구항 수 : 총 13 항

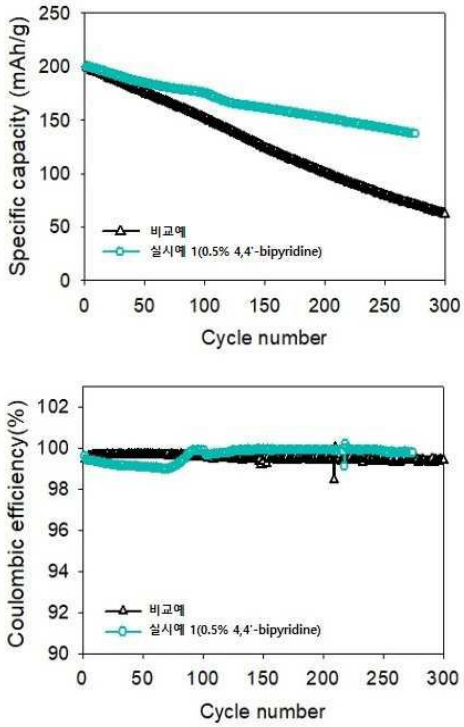
(54) 발명의 명칭 **리튬 이차 전지용 전해액 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지**

(57) 요 약

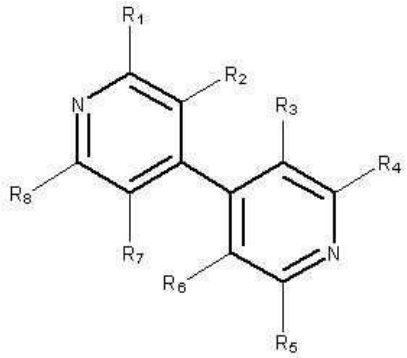
본 발명은 리튬 이차 전지용 전해액 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지에 관한 것으로, 본 발명의 일 측면은, 리튬 염; 유기 용매; 및 하기 화학식 1 내지 화학식 4로 표시되는 화합물로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 기능성 첨가제;를 포함하는, 리튬 이차 전지용 전해액을 제공한다.

(뒷면에 계속)

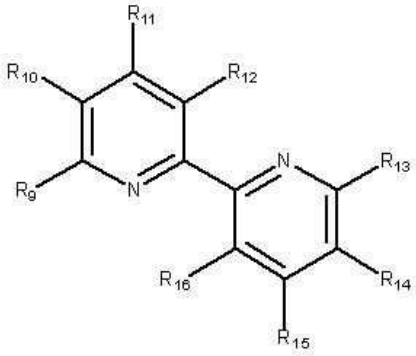
대 표 도 - 도1



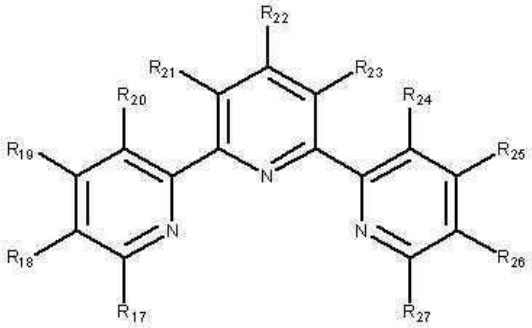
[화학식 1]



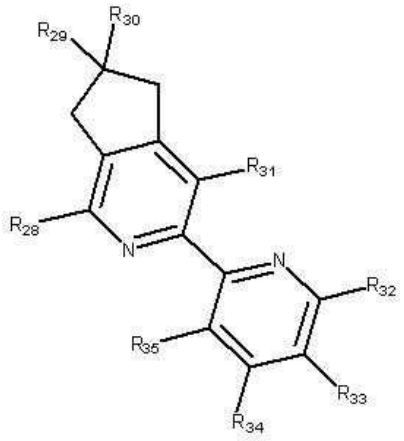
[화학식 2]



[화학식 3]



[화학식 4]



상기 화학식 1 내지 화학식 4에서, R_1 내지 R_{35}는, 각각, 수소, 할로겐, 알킬기, 페닐기, 카르복실기 또는 에스터기이다.

(52) CPC특허분류
H01M 4/525 (2013.01)
H01M 2300/004 (2013.01)

(72) 발명자
권명선
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
박세원
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
조일영
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 20007127
과제번호 20007127
부처명 산업통상자원부
과제관리(전문)기관명 한국산업기술평가관리원
연구사업명 소재부품기술개발사업
연구과제명 하이니켈 (85%이상) 양극이 채택된 전기자동차용 배터리의 고성능화를 위한 이온성 및 비이온성 화합물 기반 전해액 첨가제 기술 개발
기 여 율 1/1
과제수행기관명 (주)천보
연구기간 2020.03.01 ~ 2020.12.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

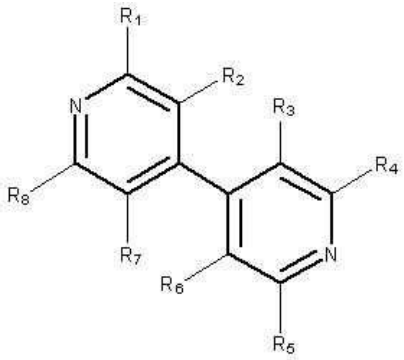
리튬 염;

유기 용매; 및

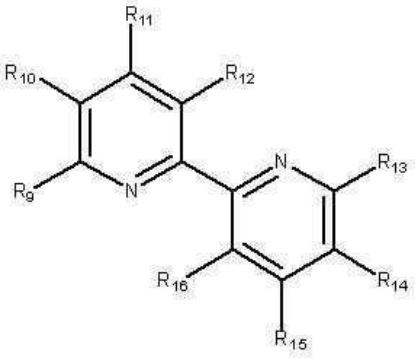
하기 화학식 1 내지 화학식 4로 표시되는 화합물로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 기능성 첨가제;를 포함하는,

리튬 이차 전지용 전해액:

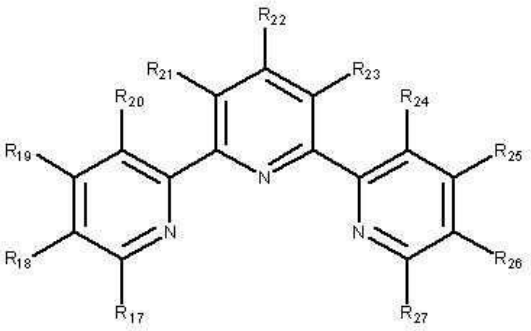
[화학식 1]



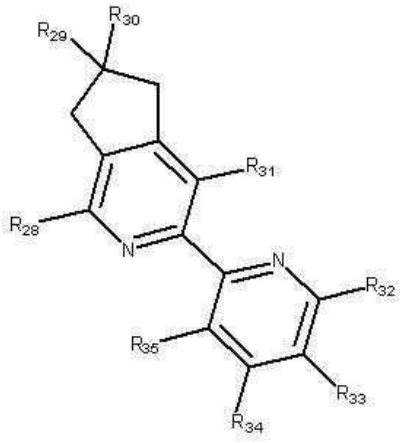
[화학식 2]



[화학식 3]



[화학식 4]



상기 화학식 1 내지 화학식 4에서,

R_1 내지 R_{35}는, 각각, 수소, 할로겐, 알킬기, 페닐기, 카르복실기 또는 에스터기이다.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 R_1 내지 R_{35}는, 각각, 수소, 할로겐, 비치환 또는 할로겐 치환기로 치환된 C_{1-20}의 알킬기, 비치환 또는 할로겐 치환기로 치환된 C_{6-20}의 페닐기, 비치환 또는 할로겐 치환기로 치환된 C_{1-20}의 카르복실기, 또는 비치환 또는 할로겐 치환기로 치환된 C_{1-20}의 에스터기인 것인,

리튬 이차 전지용 전해액.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 리튬 염은,

$LiPF_6$, $LiClO_4$, $LiBF_4$, LiFSI, LiTFSI, $LiSO_3CF_3$, LiBOB, LiFOB, LiDFBP, LiTFOP, $LiPO_2F_2$, 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, LiSCN 및 $LiC(CF_3SO_2)_3$으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것인,

리튬 이차 전지용 전해액.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 리튬 염의 농도는,

0.1 M 내지 3 M인 것인,

리튬 이차 전지용 전해액.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 유기 용매는,

카보네이트계 용매, 에스테르계 용매 및 에테르계 용매로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것인,

리튬 이차 전지용 전해액.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 카보네이트게 용매는, 에틸렌 카보네이트(Ethylene carbonate), 프로필렌 카보네이트(Propylenecarbonate), 비닐렌 카보네이트(Vinylene carbonate), 비닐 에틸렌 카보네이트(vinyl ethylene carbonate), 디메틸 카보네이트(Dimethyl carbonate), 에틸메틸카보네이트(Ethylmethyl carbonate) 및 디에틸 카보네이트(Diethyl carbonate)로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것이고,

상기 에스테르계 용매는, 메틸 프로피오네이트(Methyl propionate), 프로필 프로피오네이트(Propylpropionate), 부틸 프로피오네이트(Butyl propionate), 메틸 부티레이트(Methyl butyrate), 에틸 부티레이트(Methyl butyrate), 프로필부티레이트(Propylbutyrate), 부틸 부티레이트(butylbutyrate), 메틸 아세테이트(Methyl acetate), 에틸 아세테이트(Ethyl acetate), 프로필 아세테이트(Propyl acetate), 부틸 아세테이트(Butyl acetate), 부티로락톤(Butyrolactone), 데카놀라이드(Decanolide), 발레로락톤(Valerolactone), 메발로노락톤(Mevalonolactone) 및 카프로락톤(Caprolactone)으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것이고,

상기 에테르계 용매는, 디메틸에테르(Dimethyl ether), 디에틸에테르(diethyl ether), 디이소프로필 에테르(diisopropyl ether), 1,2-디메톡시에탄(1,2-dimethoxyethane), 디에틸렌 글리콜 디메틸 에테르(diethylene glycol dimethyl ether), 트리에틸렌 글리콜 디메틸 에테르(triethylene glycol dimethyl ether) 및 테트라에틸렌 글리콜 디메틸 에테르(tetraethylene glycol dimethyl ether)로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것인,

리튬 이차 전지용 전해액.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 기능성 첨가제의 함량은,

0.01 중량% 내지 10 중량%인 것인,

리튬 이차 전지용 전해액.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 기능성 첨가제는,

상기 전해액 내 용출된 전이금속을 킬레이팅(chelating)하거나,

상기 전해액 내 포함된 PF_5와 복합체를 형성하거나,

리튬 이차 전지 전극 표면에 피막을 형성하는 것인,

리튬 이차 전지용 전해액.

청구항 9

양극;

음극;

상기 양극 및 상기 음극 사이의 이온 투과성 분리막; 및

제1항의 리튬 이차 전지용 전해액;을 포함하는,

리튬 이차 전지.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 양극은,

Ni-rich 복합 금속산화물을 포함하고, 층상형인 것인,

리튬 이차 전지.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 복합 금속산화물은,

$LiNi_wCo_xMn_yO_2$(w+x+y+z=1) 또는 $LiNi_wCo_xMn_yM_zO_2$(w+x+y+z=1)을 포함하고,

상기 M은, Ti, Zr, Nb, W, P, Al, Mg, V, Ca 또는 Sr인 것인,

리튬 이차 전지.

청구항 12

제9항에 있어서,

상기 음극은,

흑연, 실리콘 또는 이 둘을 모두 포함하는 것인,

리튬 이차 전지.

청구항 13

제9항에 있어서,

구동 전압이, 3.0 V 내지 4.3 V이고,

구동 온도가, 25 ℃ 내지 45 ℃인 것인,

리튬 이차 전지.

발명의 설명

기 술 분 야

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

배 경 기 술

[0003] 리튬 이차 전지의 구성 요소 중 양극 소재는 전지의 용량 및 작동 전압을 결정하는 요소로, 리튬 이차 전지의 에너지 밀도를 향상시키기 위해서는 양극 소재의 고용량화 및 고전압화가 필수적이다.

[0004] 이에 따라, 고용량 및 고전압을 발현하는 양극 소재에 대한 연구가 활발히 진행되고 있으며, Ni 함량이 높은 Ni-rich 양극 소재는 널리 상용화된 $LiCoO_2$와 비교하여 높은 에너지 밀도를 갖는 것으로 알려져 있다.

[0005] 그러나 Ni-rich 양극 소재는 4.3V(vs Li/Li^+) 이상의 고전압 조건에서 전이금속이 용출되어 전해액을 분해하는 문제점이 있다. 이러한 반응은 고온 조건 또는 $LiPF_6$ 염과 배터리 내 불가피하게 존재하는 미량의 수분이 반응하여 형성되는 HF에 의해 가속화된다. 즉, HF와 양극의 반응에 의해 비가역적으로 전이금속이 용출됨에 따라 양극 표면의 활성화된 Ni^{4+} 이온이 전해액의 추가적인 분해 반응을 유도하고, 이는 음극의 SEI layer까지 파괴시켜 성능 열화를 초래한다. 또한, Ni^{4+}의 환원에 의해 생성되는 Ni^{2+}가 양극의 Li 층으로 이동하여 양이온 혼합(cation mixing)을 유발하여 양극이 구조적으로 불안정해진다.

[0006] 이를 해결하기 위해 Ni-rich 양극의 전이금속 용출을 억제하고자 하는 연구가 많이 진행되었다. 구체적인 예로는, 양극을 Al, Zr 등의 금속으로 도핑하거나, SiO_x, ZrO_2 등의 무기물 성분을 코팅하거나, 보호막 형성 전해액 첨가제를 통해 전극 표면에 안정한 피막을 형성시키거나, 전해액 내의 HF를 제거하는 전해액 첨가제를 사용하는 등의 방법이 있다.

[0007] 그러나, 이러한 방법들은 전이금속 이온이 전해액 상으로 용출되었을 때 전기장에 의해 전자가 풍부한 음극으로 이동하여 전착됨에 따라 음극으로의 리튬 출입이 저해되고, 전착된 전이금속이 전해액 분해를 촉진시키는 전기화학적 촉매 역할을 하는 등의 이유로 성능 열화가 진행되는 것을 억제할 수 없다.

[0008] 따라서, 전해액 상에 이미 용출된 전이금속 이온이 음극으로 전착되기 전에 전해액 상에서 전이금속 이온을 킬레이팅할 수 있는 기능성 첨가제의 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

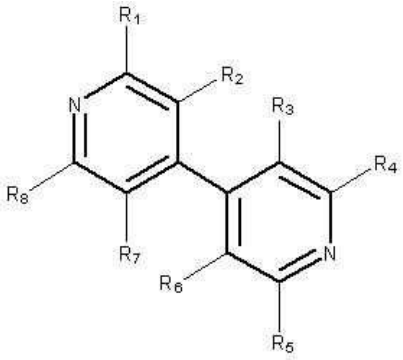
[0011] 본 발명은 상술한 문제점을 해결하기 위한 것으로, 본 발명의 목적은, 전이금속의 용출을 억제할 뿐만 아니라, 용출된 전이금속 이온을 킬레이팅하고, HF 발생을 감소시킬 수 있는 기능성 첨가제 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지용 전해액을 제공하는 것이다.

[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

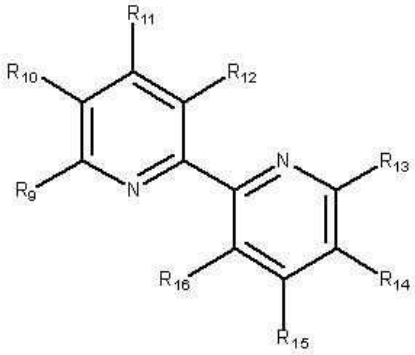
[0014] 본 발명의 일 측면은, 리튬 염; 유기 용매; 및 하기 화학식 1 내지 화학식 4로 표시되는 화합물로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 기능성 첨가제;를 포함하는, 리튬 이차 전지용 전해액을 제공한다.

[0015] [화학식 1]



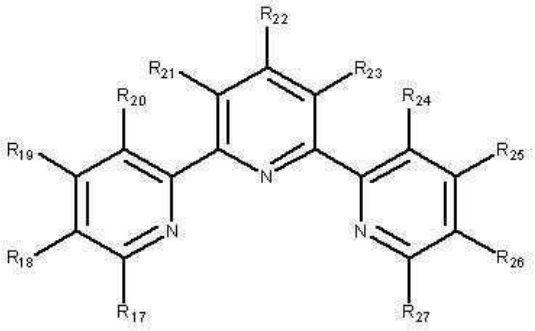
[0016]

[0017] [화학식 2]



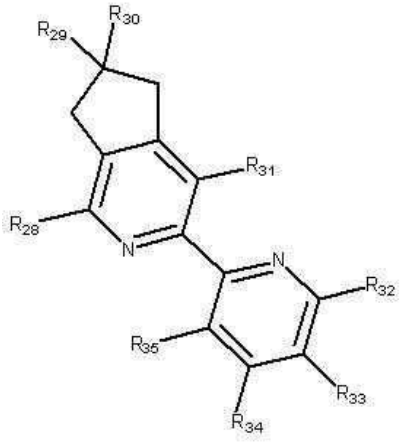
[0018]

[0019] [화학식 3]



[0020]

[0021] [화학식 4]



[0022]

[0024] 상기 화학식 1 내지 화학식 4에서, R_1 내지 R_{35}는, 각각, 수소, 할로겐, 알킬기, 페닐기, 카르복실기 또는 에스터기이다.

[0025] 일 실시형태에 따르면, 상기 R_1 내지 R_{35}는, 각각, 수소, 할로겐, 비치환 또는 할로겐 치환기로 치환된 C_{1-20}의 알킬기, 비치환 또는 할로겐 치환기로 치환된 C_{6-20}의 페닐기, 비치환 또는 할로겐 치환기로 치환된 C_{1-20}의 카르복실기, 또는 비치환 또는 할로겐 치환기로 치환된 C_1-$_{20}$의 에스터기인 것일 수 있다.

[0026] 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, $LiB_{10}Cl_{10}$, $LiCF_3SO_3$, $LiCF_3CO_2$, $LiAsF_6$, $LiSbF_6$, $LiAlCl_4$, CH_3SO_3Li, CF_3SO_3Li, LiSCN 및 $LiC(CF_3SO_2)_3$으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.

[0027] 일 실시형태에 따르면, 상기 리튬 염의 농도는, 0.1 M 내지 3 M인 것일 수 있다.

[0028] 일 실시형태에 따르면, 상기 유기 용매는, 카보네이트계 용매, 에스테르계 용매 및 에테르계 용매로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.

[0029] 일 실시형태에 따르면, 상기 카보네이트게 용매는, 에틸렌 카보네이트(Ethylene carbonate), 프로필렌 카보네이트(Propylenecarbonate), 비닐렌 카보네이트(Vinylene carbonate), 비닐 에틸렌 카보네이트(vinyl ethylene carbonate), 디메틸 카보네이트(Dimethyl carbonate), 에틸메틸카보네이트(Ethylmethyl carbonate) 및 디에틸 카보네이트(Diethyl carbonate)로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것이고, 상기 에스테르계 용매는, 메틸 프로피오네이트(Methyl propionate), 프로필 프로피오네이트(Propylpropionate), 부틸 프로피오네이트(Butyl propionate), 메틸 부티레이트(Methyl butyrate), 에틸 부티레이트(Methyl butyrate), 프로필부티레이트(Propylbutyrate), 부틸 부티레이트(butylbutyrate), 메틸 아세테이트(Methyl acetate), 에틸 아세테이트(Ethyl acetate), 프로필 아세테이트(Propyl acetate), 부틸 아세테이트(Butyl acetate), 부티로락톤(Butyrolactone), 데카놀라이드(Decanolide), 발레로락톤(Valerolactone), 메발로노락톤(Mevalonolactone) 및 카프로락톤(Caprolactone)으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것이고, 상기 에테르계 용매는, 디메틸에테르(Dimethyl ether), 디에틸에테르(diethyl ether), 디이소프로필 에테르(diisopropyl ether), 1,2-디메톡시에탄(1,2-dimethoxyethane), 디에틸렌 글리콜 디메틸 에테르(diethylene glycol dimethyl ether), 트리에틸렌 글리콜 디메틸 에테르(triethylene glycol dimethyl ether) 및 테트라에틸렌 글리콜 디메틸 에테르(tetraethylene glycol dimethyl ether)로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.

[0030] 일 실시형태에 따르면, 상기 기능성 첨가제의 함량은, 0.01 중량% 내지 10 중량%인 것일 수 있다.

[0031] 일 실시형태에 따르면, 상기 기능성 첨가제는, 상기 전해액 내 용출된 전이금속을 킬레이팅(chelating)하거나, 상기 전해액 내 포함된 PF_5와 복합체를 형성하거나, 리튬 이차 전지 전극 표면에 피막을 형성하는 것일 수 있다.

[0032] 본 발명의 다른 측면은, 양극; 음극; 상기 양극 및 상기 음극 사이의 이온 투과성 분리막; 및 상기 리튬 이차 전지용 전해액;을 포함하는, 리튬 이차 전지를 제공한다.

[0033] 일 실시형태에 따르면, 상기 양극은, Ni-rich 복합 금속산화물을 포함하고, 층상형인 것일 수 있다.

[0034] 일 실시형태에 따르면, 상기 복합 금속산화물은, $LiNi_wCo_xMn_yO_2$(w+x+y+z=1) 또는 $LiNi_wCo_xMn_yM_zO_2$(w+x+y+z=1)을 포함하고, 상기 M은, Ti, Zr, Nb, W, P, Al, Mg, V, Ca 또는 Sr인 것일 수 있다.

[0035] 일 실시형태에 따르면, 상기 음극은, 흑연, 실리콘 또는 이 둘을 모두 포함하는 것일 수 있다.

[0036] 일 실시형태에 따르면, 구동 전압이, 3.0 V 내지 4.3 V이고, 구동 온도가, 25 ℃ 내지 45 ℃인 것일 수 있다.

발명의 효과

[0038] 본 발명에 따른 리튬 이차 전지용 전해액은, 기능성 첨가제를 포함함으로써, 양극에서 용출된 전이금속 이온을 전해액 상에서 킬레이팅(chelating)할 뿐만 아니라, 전극에 안정적인 피막을 형성하여 전이금속이 노출되는 것을 억제할 수 있다.

[0039] 또한, 기능성 첨가제의 질소(N) 원소가 HF 발생의 원인 물질인 PF_5와 복합체를 형성함으로써 HF의 발생을 감소시키며, 상온 또는 고온에서의 연속 충방전 과정에서 일어날 수 있는 염과 용매의 분해를 효과적으로 감소시킬 수 있다.

[0040] 본 발명에 따른 리튬 이차 전지는, 기능성 첨가제가 포함된 전해액을 사용하여 고전압 및 고온 조건에서 전이금속의 용출을 억제하고 용출된 전이금속을 잡아줌으로써, 고용량, 고에너지밀도 및 우수한 수명 성능을 확보할 수 있는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0042] 도 1은, 실시예 1 및 비교예의 전해액을 사용한 전지에서 구동 온도가 45 ℃일 때 수명 성능과 쿨롱 효율을 나타낸 그래프이다.

도 2는, 실시예 1 및 비교예의 전해액을 사용한 전지에서 구동 온도가 25 ℃일 때 수명 성능과 쿨롱 효율을 나타낸 그래프이다.

도 3은, 실시예 2 및 비교예의 전해액을 사용한 전지에서 구동 온도가 45 ℃일 때 수명 성능과 쿨롱 효율을 나타낸 그래프이다.

도 4는, 실시예 3 및 비교예의 전해액을 사용한 전지에서 구동 온도가 25 ℃일 때 수명 성능과 쿨롱 효율을 나타낸 그래프이다.

도 5는, 실시예 4, 실시예 5 및 비교예의 전해액을 사용한 전지에서 구동 온도가 45 ℃일 때 수명 성능과 쿨롱 효율을 나타낸 그래프이다.

도 6은, 실시예 1 및 비교예의 전해액을 사용한 각 전지의 화성 사이클 후 니켈 용출량을 비교한 것이다.

도 7은, 실시예 2 및 비교예의 전해액을 사용한 각 전지의 화성 사이클 후 니켈 용출량을 비교한 것이다.

도 8은, 실시예 3 및 비교예의 전해액을 사용한 각 전지의 화성 사이클 후 니켈 용출량을 비교한 것이다.

도 9는, 실시예 4, 실시예 5 및 비교예의 전해액을 사용한 각 전지의 화성 사이클 후 니켈 용출량을 비교한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0043] 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.

[0044] 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.

[0045] 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.

[0046] 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.

[0047] 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 본

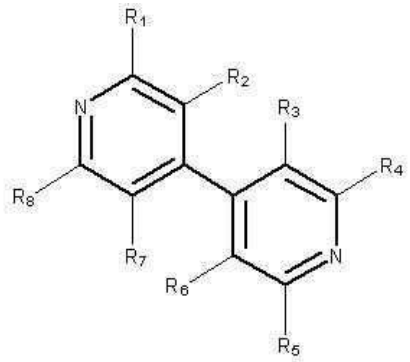
질이나 차례 또는 순서 등이 한정되지 않는다. 어떤 구성 요소가 다른 구성요소에 "연결", "결합" 또는 "접속"된다고 기재된 경우, 그 구성 요소는 그 다른 구성요소에 직접적으로 연결되거나 접속될 수 있지만, 각 구성 요소 사이에 또 다른 구성 요소가 "연결", "결합" 또는 "접속"될 수도 있다고 이해되어야 할 것이다.

[0048] 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.

[0050] 본 발명은, 한국산업기술평가관리원의 지원에 따른 소재부품기술개발사업(하이니켈 (85%이상) 양극이 채택된 전기자동차용 배터리의 고성능화를 위한 이온성 및 비이온성 화합물 기반 전해액 첨가제 기술 개발, 20007127, 2020.03.01 ~ 2020.12.31)에 관련된 것이다.

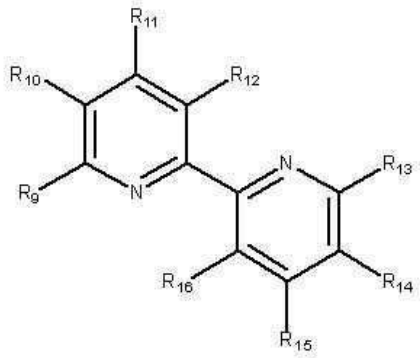
[0052] 본 발명의 일 측면은, 리튬 염; 유기 용매; 및 하기 화학식 1 내지 화학식 4로 표시되는 화합물로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 기능성 첨가제;를 포함하는, 리튬 이차 전지용 전해액을 제공한다.

[0053] [화학식 1]



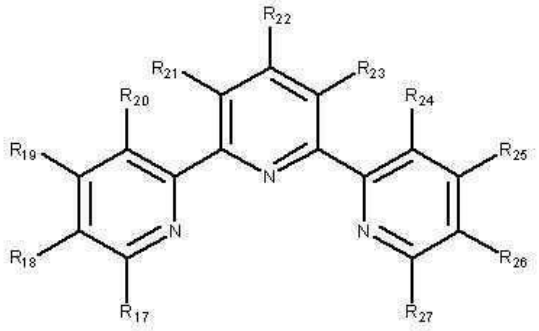
[0054]

[0055] [화학식 2]



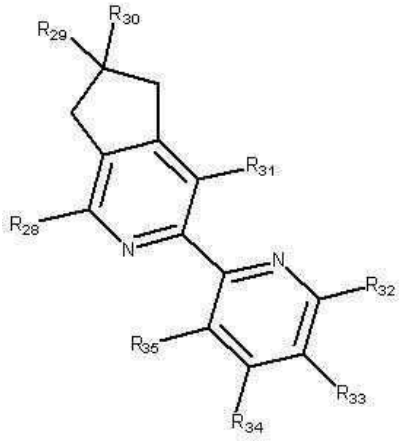
[0056]

[0057] [화학식 3]



[0058]

[0059] [화학식 4]



[0060]

[0061] 상기 화학식 1 내지 화학식 4에서, R_1 내지 R_{35}는, 각각, 수소, 할로겐, 알킬기, 페닐기, 카르복실기 또는 에스터기이다.

[0062] 구체적으로, 상기 화학식 1에서, R_1 내지 R_8은, 각각, 수소, 할로겐, 알킬기, 페닐기, 카르복실기 또는 에스터기이고, 상기 화학식 2에서, R_9 내지 R_{16}은, 각각, 수소, 할로겐, 알킬기, 페닐기, 카르복실기 또는 에스터기이다.

[0063] 또한, 상기 화학식 3에서, R_{17} 내지 R_{27}은, 각각, 수소, 할로겐, 알킬기, 페닐기, 카르복실기 또는 에스터기이고, 상기 화학식 4에서, R_{28} 내지 R_{35}는, 각각, 수소, 할로겐, 알킬기, 페닐기, 카르복실기 또는 에스터기이다.

[0065] 일 실시형태에 따르면, 상기 R_1 내지 R_{35}는, 각각, 수소, 할로겐, 비치환 또는 할로겐 치환기로 치환된 C_{1-20}의 알킬기, 비치환 또는 할로겐 치환기로 치환된 C_{6-20}의 페닐기, 비치환 또는 할로겐 치환기로 치환된 C_{1-20}의 카르복실기, 또는 비치환 또는 할로겐 치환기로 치환된 C_{1-20}의 에스터기인 것일 수 있다.

[0066] 구체적으로, 상기 화학식 1에서, 상기 R_1 내지 R_8은, 각각, 수소, 할로겐, 비치환 또는 할로겐 치환기로 치환된 C_{1-20}의 알킬기, 비치환 또는 할로겐 치환기로 치환된 C_{6-20}의 페닐기, 비치환 또는 할로겐 치환기로 치환된 C_{1-20}의 카르복실기, 또는 비치환 또는 할로겐 치환기로 치환된 C_{1-20}의 에스터기인 것일 수 있다.

[0067] 상기 화학식 2에서, 상기 R_9 내지 R_{16}은, 각각, 수소, 할로겐, 비치환 또는 할로겐 치환기로 치환된 C_{1-20}의 알킬기, 비치환 또는 할로겐 치환기로 치환된 C_{6-20}의 페닐기, 비치환 또는 할로겐 치환기로 치환된 C_{1-20}의 카르복실기, 또는 비치환 또는 할로겐 치환기로 치환된 C_{1-20}의 에스터기인 것일 수 있다.

[0068] 상기 화학식 3에서, 상기 R_{17} 내지 R_{27}은, 각각, 수소, 할로겐, 비치환 또는 할로겐 치환기로 치환된 C_{1-20}의 알킬

기, 비치환 또는 할로겐 치환기로 치환된 C_{6-20}의 페닐기, 비치환 또는 할로겐 치환기로 치환된 C_{1-20}의 카르복실기, 또는 비치환 또는 할로겐 치환기로 치환된 C_{1-20}의 에스터기인 것일 수 있다.

[0069] 상기 화학식 4에서, 상기 R_{28} 내지 R_{35}는, 각각, 수소, 할로겐, 비치환 또는 할로겐 치환기로 치환된 C_{1-20}의 알킬기, 비치환 또는 할로겐 치환기로 치환된 C_{6-20}의 페닐기, 비치환 또는 할로겐 치환기로 치환된 C_{1-20}의 카르복실기, 또는 비치환 또는 할로겐 치환기로 치환된 C_{1-20}의 에스터기인 것일 수 있다.

[0070] 일 실시형태에 따르면, 상기 R_1 내지 R_{35}는, 각각, 수소, 비치환 또는 할로겐 치환기로 치환된 C_{1-10}의 알킬기, 비치환 또는 할로겐 치환기로 치환된 C_{6-20}의 페닐기, 비치환 또는 할로겐 치환기로 치환된 C_{1-10}의 카르복실기, 또는 비치환 또는 할로겐 치환기로 치환된 C_{1-10}의 에스터기인 것일 수 있다.

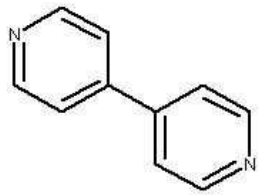
[0071] 일 실시형태에 따르면, 상기 할로겐 치환기는, 불소 치환기일 수 있다.

[0073] 본 발명에 따른 기능성 첨가제는, 리튬 이차 전지의 양극으로부터 용출되는 전이금속을 전해액 상에서 킬레이팅할 수 있고, 양극에 안정적이 피막을 형성하여 전이금속이 노출되는 것을 억제할 수 있으며, 첨가제의 질소(N) 원소가 HF 발생의 원인 물질인 PF_5와 복합체를 형성하여 HF 발생을 감소시킨다.

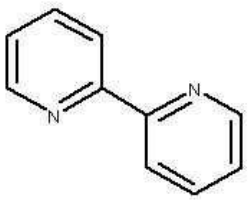
[0074] 또한, 상온 및 고온에서 일어날 수 있는 염과 용매의 분해를 효과적으로 감소시켜 리튬 이차 전지의 전기화학적 성능을 향상시킬 수 있다.

[0076] 일례로, 상기 기능성 첨가제는, 하기 화학식 5 내지 화학식 8로 표시되는 화합물일 수 있다.

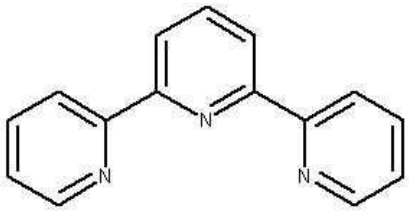
[0077] [화학식 5]

[0078] 

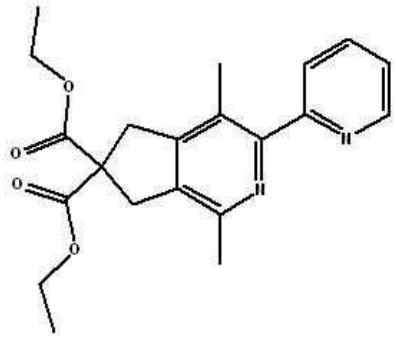
[0079] [화학식 6]

[0080] 

[0081] [화학식 7]

[0082] 

[0083] [화학식 8]

[0084] 

[0086] 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, $LiB_{10}Cl_{10}$, $LiCF_3SO_3$, $LiCF_3CO_2$, $LiAsF_6$, $LiSbF_6$, $LiAlCl_4$, CH_3SO_3Li, CF_3SO_3Li, LiSCN 및 $LiC(CF_3SO_2)_3$으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.

[0087] 상기 리튬염은, 양극 집전체 또는 음극 집전체로 사용될 수 있는 알루미늄, 구리 등의 물질과 높은 적합성을 가질 수 있으며, 이 때, 특정 리튬 염은 음극에서 산화에 대한 내성이 낮고 양극을 부식시킬 위험이 있는 문제가 생길 수도 있는데 이를 상기의 리튬 염의 물질 군에서 둘 이상의 물질을 적절하게 혼합할 경우 이러한 문제를 해결할 수 있다

[0088] 일 실시형태에 따르면, 상기 리튬 염의 농도는, 0.1 M 내지 3 M인 것일 수 있다.

[0089] 바람직하게는, 상기 리튬 염의 농도는, 0.5 M 내지 3 M인 것일 수 있고, 더욱 바람직하게는, 1 M 내지 3 M인 것일 수 있고, 더욱 더 바람직하게는, 1 M 내지 2 M인 것일 수 있다.

[0090] 상기 리튬염의 농도가 상기 범위 미만일 경우 전해액의 전도도가 낮아져 전해액 성능이 떨어질 수 있고, 상기 범위를 초과할 경우에는 전해액의 점도가 증가하여 리튬 이온의 이동성이 감소되고 사이클 초기부터 과전압이 걸리는 문제가 발생할 수 있다.

[0091] 즉, 상기 리튬 염의 농도 범위에서 가장 높은 이온 전도도를 가지며, 전해액 내의 리튬 이온의 이동도가 높아 우수한 출력 성능을 가질 수 있다.

[0092] 일 실시형태에 따르면, 상기 유기 용매는, 카보네이트계 용매, 에스테르계 용매 및 에테르계 용매로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.

[0093] 상기 카보네이트계 용매, 상기 에스테르계 용매 및 상기 에테르계 용매는, 전기화학적 안정성 즉, 내산화성과 내환원성이 우수하여, 전지의 충방전 과정에서 분해가 최소화될 수 있는 장점이 있다.

[0094] 일 실시형태에 따르면, 상기 카보네이트게 용매는, 에틸렌 카보네이트(Ethylene carbonate), 프로필렌 카보네이트(Propylenecarbonate), 비닐렌 카보네이트(Vinylene carbonate), 비닐 에틸렌 카보네이트(vinyl ethylene carbonate), 디메틸 카보네이트(Dimethyl carbonate), 에틸메틸카보네이트(Ethylmethyl carbonate) 및 디에틸 카보네이트(Diethyl carbonate)로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것이고, 상기 에스테르계 용매는, 메틸 프로피오네이트(Methyl propionate), 프로필 프로피오네이트(Propylpropionate), 부틸 프로피오네이트(Butyl propionate), 메틸 부티레이트(Methyl butyrate), 에틸 부티레이트(Methyl butyrate), 프로필부티레이트(Propylbutyrate), 부틸 부티레이트(butylbutyrate), 메틸 아세테이트(Methyl acetate), 에틸 아세테이트(Ethyl acetate), 프로필 아세테이트(Propyl acetate), 부틸 아세테이트(Butyl acetate), 부티로락톤(Butyrolactone), 데카놀라이드(Decanolide), 발레로락톤(Valerolactone), 메발로노락톤(Mevalonolactone) 및 카프로락톤(Caprolactone)으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것이고, 상기 에테르계 용매는, 디메틸에테르(Dimethyl ether), 디에틸에테르(diethyl ether), 디이소프로필 에테르(diisopropyl ether), 1,2-디메톡시에탄(1,2-dimethoxyethane), 디에틸렌 글리콜 디메틸 에테르(diethylene glycol dimethyl ether), 트리에틸렌 글리콜 디메틸 에테르(triethylene glycol dimethyl ether) 및 테트라에틸렌 글리콜 디메틸 에테르(tetraethylene glycol dimethyl ether)로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.

[0095] 일 실시형태에 따르면, 상기 유기 용매는, 에틸렌 카보네이트(Ethylene carbonate), 에틸메틸카보네이트(Ethylmethyl carbonate) 및 디메틸 카보네이트(Dimethyl carbonate)를 포함할 수 있다.

[0097] 일 실시형태에 따르면, 상기 기능성 첨가제의 함량은, 0.01 중량% 내지 10 중량%인 것일 수 있다.

[0098] 일 실시형태에 따르면, 상기 기능성 첨가제의 함량은, 0.05 중량% 내지 5 중량%일 수 있고, 바람직하게는, 0.1 중량% 내지 5 중량%일 수 있으며, 더욱 바람직하게는, 0.1 중량% 내지 3 중량%일 수 있다.

[0099] 만일, 상기 기능성 첨가제의 함량이 상기 범위 미만으로 포함될 경우, 전해액 내에서 용출된 전이금속을 킬레이팅(chelating)하지 못할 수 있고, 전해액 내 포함된 PF_5와 복합체를 형성하거나, 리튬 이차 전지 전극 표면에 피막을 형성하는 것과 같은 기능을 충분히 수행하지 못하여 전지의 수명 성능이 저하될 수 있다.

[0100] 반면, 상기 기능성 첨가제의 함량이 상기 범위를 초과하여 포함될 경우, 상기 기능성 첨가제가 양극 및 음극을 분해하여 저항성 피막을 형성할 수 있으며, 이로 인해 전지의 성능이 저하될 수 있다.

[0101] 일 실시형태에 따르면, 상기 기능성 첨가제는, 상기 전해액 내 용출된 전이금속을 킬레이팅(chelating)하거나, 상기 전해액 내 포함된 PF_5와 복합체를 형성하거나, 리튬 이차 전지 전극 표면에 피막을 형성하는 것일 수 있다.

[0102] 여기서, 상기 피막은 리튬 이차 전지의 양극 및 음극에 형성될 수 있다.

[0103] 상기 피막은 양극의 보호막으로 작용하여 양극으로부터의 전이금속의 용출을 억제할 수 있다.

[0104] 또한, 용출된 전이금속은, 기능성 첨가제에 의해 킬레이팅됨으로써 음극 피막에 전이금속의 전착을 방지할 수 있다.

[0105] 나아가, 기능성 첨가제가 전해액 내 포함된 PF_5와 복합체를 형성함으로써, 전해액의 분해를 가속화하시키는 HF의 발생을 억제할 수 있다.

[0106] 상기 HF는 양극과 반응하여 비가역적으로 전이금속을 용출시키며, 이를 통해 활성화된 전이금속 이온은 전해액의 추가적인 분해반응을 유도할 뿐만 아니라, 음극의 SEI layer까지 파괴시켜 성능 열화를 초래한다. 또한, 용출된 전이금속 이온이 환원되어 생성된 이온이 양극으로 이동하여 양이온 혼합을 유발시킴으로써 양극이 구조적으로 불안정해질 수 있다.

[0107] 본 발명에 따른 기능성 첨가제는, 전해액 내 용출된 전이금속을 킬레이팅(chelating)하고, 전해액 내 포함된 PF_5와 복합체를 형성하며, 리튬 이차 전지 전극 표면에 피막을 형성하는 기능을 동시 수행함으로써, 리튬 이차 전지, 특히, 고밀도에너지 양극 기반의 리튬 이차 전지의 전기화학적 성능을 효과적으로 향상시킬 수 있는 특징이 있다.

[0109] 본 발명의 다른 측면은, 양극; 음극; 상기 양극 및 상기 음극 사이의 이온 투과성 분리막; 및 상기 리튬 이차 전지용 전해액;을 포함하는, 리튬 이차 전지를 제공한다.

[0110] 일 실시형태에 따르면, 상기 양극은, Ni-rich 복합 금속산화물을 포함하고, 층상형인 것일 수 있다.

[0111] 본 발명에 따른 리튬 이차 전지는, 특히, Ni-rich 복합 금속산화물을 포함하는 양극을 기반으로 고에너지밀도를 가지면서, 고전압 및 고온 조건에서 우수한 수명 성능을 확보할 수 있는 특징이 있다.

[0112] 즉, 고에너지밀도의 Ni-rich 복합 금속산화물 기반의 양극이 고전압 및 고온 조건에서 작동할 때 전이금속이 용출되는 문제점을 기능성 첨가제가 도입된 전해액을 통해 해결함으로써, 고용량, 고에너지밀도 및 우수한 수명성능을 확보할 수 있다.

[0114] 일 실시형태에 따르면, 상기 복합 금속산화물은, $LiNi_wCo_xMn_yO_2$(w+x+y+z=1) 또는 $LiNi_wCo_xMn_yM_zO_2$(w+x+y+z=1)을 포함하고, 상기 M은, Ti, Zr, Nb, W, P, Al, Mg, V, Ca 또는 Sr인 것일 수 있다.

[0115] 일 실시형태에 따르면, 상기 복합 금속산화물은, $LiNi_wCo_xMn_yO_2$(w+x+y+z=1) 또는 $LiNi_wCo_xMn_yAl_zO_2$(w+x+y+z=1)을

포함할 수 있다.

[0116] 여기서, 상기 w는 0.5 이상인 것일 수 있다.

[0117] 상기 복합 금속 산화물은, 상용화된 $LiCoO_2$와 비교하여 높은 에너지밀도를 갖는 특징이 있으며, 이를 통해 리튬 이차 전지의 고전압 및 고용량을 구현할 수 있다.

[0119] 일 실시형태에 따르면, 상기 음극은, 흑연, 실리콘 또는 이 둘을 모두 포함하는 것일 수 있다.

[0120] 일 실시형태에 따르면, 상기 음극은, 충방전시 표면에 고체 전해질 중간상(SEI; Solid electrolyte interphase) 층이 형성되는 것일 수 있다.

[0121] 상기 고체 전해질 중간상은, 상기 음극과 전해액의 계면에 형성되어 음극을 열화반응으로부터 보호하고 안정적인 음극 거동을 가능하게 한다.

[0122] 상기 이온투과성 분리막은, 높은 이온 투과도와 기계적 강도를 갖는 절연성의 얇은 박막이 사용될 수 있다.

[0124] 일 실시형태에 따르면, 구동 전압이, 3.0 V 내지 4.3 V이고, 구동 온도가, 25 ℃ 내지 45 ℃인 것일 수 있다.

[0125] 본 발명에 따른 리튬 이차 전지는, 고전압 조건 및 고온 조건에서도 우수한 수명 성능을 확보할 수 있는 효과가 있다.

[0127] 이하, 실시예 및 비교예에 의하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다.

[0128] 단, 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0130] **<실시예> 리튬 이차 전지용 기능성 전해액의 제조**

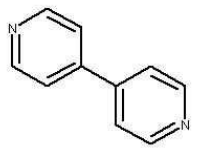
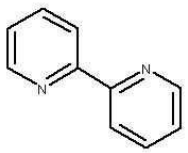
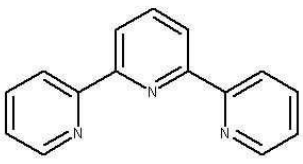
[0131] 에틸렌 카보네이트(EC), 에틸메틸 카보네이트(EMC), 디메틸 카보네이트(DMC)가 2 : 4 : 4 부피비로 포함된 유기용매에 리튬염($LiPF_6$)을 1.15 M 농도로 첨가하고, 비닐렌 카보네이트(VC)를 1부피%로 첨가하여 기준 전해액을 제조하였다.

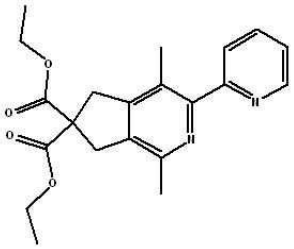
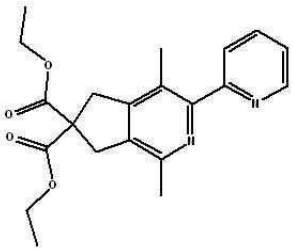
[0132] 제조된 기준 전해액에 기능성 첨가제를 0.01 중량 % 내지 10 중량% 범위 내로 첨가하여 리튬 전지용 전해액을 제조하였다.

[0133] 사용된 기능성 첨가제의 화학 구조를 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

[0134]

	기능성 첨가제	함량
실시예 1		0.5 중량%
실시예 2		0.1 중량%
실시예 3		0.1 중량%

실시예 4		0.1 중량%
실시예 5		0.5 중량%

[0136] **<비교예> 기준 전해액의 제조**

[0137] 비교예로 기능성 첨가제를 사용하지 않은 실시예의 기준 전해액과 동일한 조성의 전해액을 준비하였다.

[0139] **<실험예 1> 리튬 이차 전지 성능 평가**

[0140] $LiNi_{0.84}Co_{0.11}Mn_{0.05}O_2$/16 ㎛ 분리막/Graphite으로 구성된 코인 타입의 풀 셀(양|음극 로딩 : 14.0 mg/cm^2 |10.4 mg/cm^2)에 실시예 1 내지 3 및 비교예의 전해액을 각각 사용한 전지의 수명 성능 및 쿨롱 효율을 측정하였다.

[0141] 이 때, 구동 전압 범위 4.3 - 3.0 V, 충방전 율속 0.5C/0.5C, 구동 온도를 25 ℃ 또는 45 ℃로 하여 전지의 성능을 비교하였다.

[0142] 각각의 전지에서의 수명 성능 및 쿨롱 효율 측정 결과를 도 1 내지 도 4에 나타내었다.

[0144] 도 1은, 실시예 1 및 비교예의 전해액을 사용한 전지에서 구동 온도가 45 ℃일 때 수명 성능과 쿨롱 효율을 나타낸 그래프이다.

[0145] 도 2는, 실시예 1 및 비교예의 전해액을 사용한 전지에서 구동 온도가 25 ℃일 때 수명 성능과 쿨롱 효율을 나타낸 그래프이다.

[0146] 도 1 및 도 2를 참조하면, 비교예의 기준 전해액을 사용한 것과 비교하여, 실시예 1(기능성 첨가제 0.5 중량%)의 전해액을 사용한 경우, 고온(45 ℃) 및 상온(25 ℃)에서의 수명 특성이 향상되는 것을 확인할 수 있다.

[0147] 도 3은, 실시예 2 및 비교예의 전해액을 사용한 전지에서 구동 온도가 45 ℃일 때 수명 성능과 쿨롱 효율을 나타낸 그래프이다.

[0148] 도 3을 참조하면, 비교예의 기준 전해액을 사용한 것과 비교하여, 실시예 2(기능성 첨가제 0.1 중량%)의 전해액을 사용한 경우, 고온(45 ℃)에서의 수명 특성이 향상되는 것을 확인할 수 있다.

[0149] 도 4는, 실시예 3 및 비교예의 전해액을 사용한 전지에서 구동 온도가 25 ℃일 때 수명 성능과 쿨롱 효율을 나타낸 그래프이다.

[0150] 도 4를 참조하면, 비교예의 기준 전해액을 사용한 것과 비교하여, 실시예 3(기능성 첨가제 0.1 중량%)의 전해액을 사용한 경우, 상온(25 ℃)에서의 수명 특성이 향상되는 것을 확인할 수 있다.

[0152] **<실험예 2> 리튬 이차 전지 성능 평가**

[0153] $LiNi_{0.85}Co_{0.10}Mn_{0.05}O_2$/16 ㎛ 분리막/Graphite으로 구성된 코인 타입의 풀 셀(양|음극 로딩 : 14.0 mg/cm^2 |10.4 mg/cm^2)에 실시예 4 , 실시예 5및 비교예의 전해액을 각각 사용한 전지의 수명 성능 및 쿨롱 효율을 측정하였다.

[0154] 이 때, 구동 전압 범위 4.2 - 3.0 V, 충방전 율속 0.5C/0.5C, 구동 온도를 45 ℃로 하여 전지의 성능을 비교하였다.

[0156] 도 5는, 실시예 4, 실시예 5 및 비교예의 전해액을 사용한 전지에서 구동 온도가 45 ℃일 때 수명 성능과 쿨롱 효율을 나타낸 그래프이다.

[0157] 도 5를 참조하면, 비교예의 기준 전해액을 사용한 것과 비교하여, 실시예 4 및 실시예 5의 전해액을 사용한 경우, 고온(45 ℃)에서의 수명 특성이 향상되는 것을 확인할 수 있다.

[0158] 또한, 기능성 첨가제의 함량을 0.1 중량%로 포함한 경우 및 기능성 첨가제의 함량을 0.5 중량%로 포함한 경우 모두에서 고온 수명 특성이 향상된 것을 확인할 수 있다.

[0160] **<실험예 3> 전이금속 용출 전착 억제 여부 확인**

[0161] $LiNi_{0.85}Co_{0.10}Mn_{0.05}O_2$/16㎛ 분리막/Graphite으로 구성된 코인 타입의 풀 셀(양|음극 로딩 : 14.0 mg/cm^2 |10.4 mg/cm^2)에 실시예 1 내지 5 및 비교예의 전해액을 각각 사용한 전지를 준비하였다. 각 전지를 화성 사이클 후 해체하여 60 ℃의 온도로 1일 동안 저장한 다음, 니켈 용출량을 분석하였다.

[0163] 도 6은, 실시예 1 및 비교예의 전해액을 사용한 각 전지의 화성 사이클 후 니켈 용출량을 비교한 것이다.

[0164] 도 7은, 실시예 2 및 비교예의 전해액을 사용한 각 전지의 화성 사이클 후 니켈 용출량을 비교한 것이다.

[0165] 도 8은, 실시예 3 및 비교예의 전해액을 사용한 각 전지의 화성 사이클 후 니켈 용출량을 비교한 것이다.

[0166] 도 9는, 실시예 4, 실시예 5 및 비교예의 전해액을 사용한 각 전지의 화성 사이클 후 니켈 용출량을 비교한 것이다.

[0167] 도 6 내지 9를 참조하면, 비교예의 전해액을 사용하였을 때와 비교하여, 실시예 1 내지 5의 전해액을 사용하였을 때, 니켈 용출량이 모두 감소되었음을 확인할 수 있다.

[0168] 이를 통해, 실시예 전해액을 사용한 경우 양극에 안정한 피막이 형성됨으로써, 니켈의 용출량이 감소하였음을 알 수 있다.

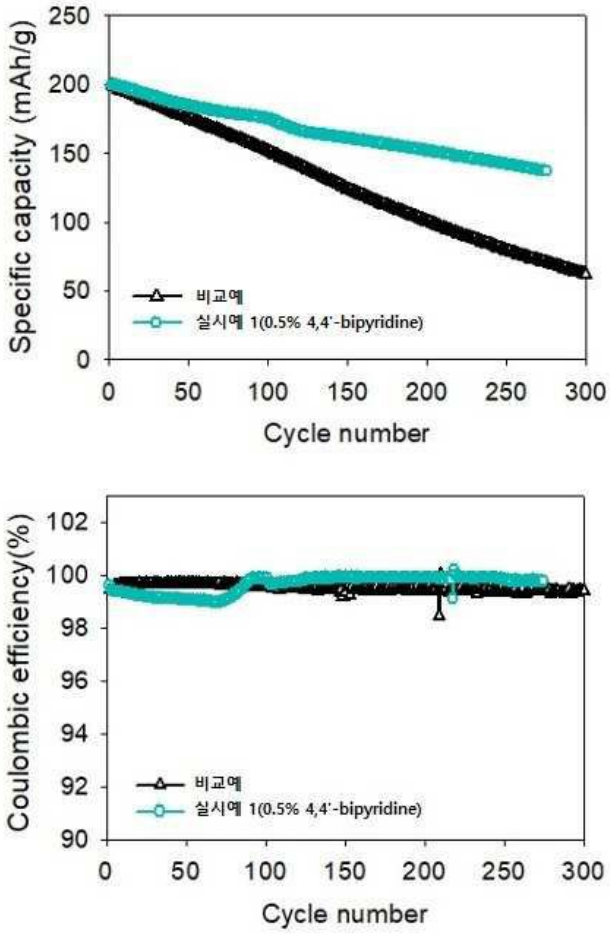
[0169] 즉, 기능성 첨가제를 통한 양극에 안정한 피막 형성 및 전해액 내 용출된 전이금속 트랩 현상에 의해 전착되는 니켈 이온의 양이 현저히 감소되는 것을 확인할 수 있다.

[0171] 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.

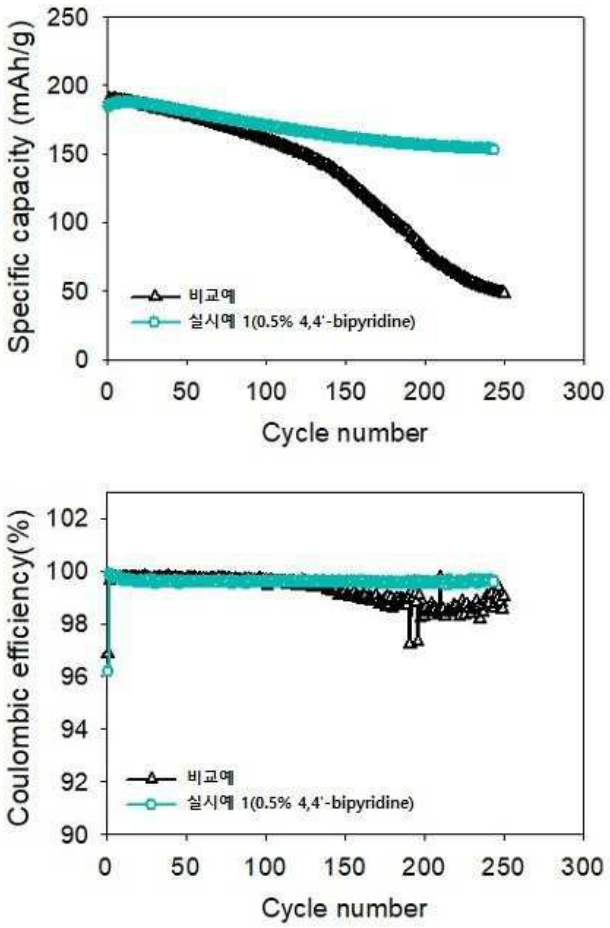
[0172] 그러므로, 다른 구현들, 다른 실시예들 및 특허청구범위와 균등한 것들도 후술하는 청구범위의 범위에 속한다.

도면

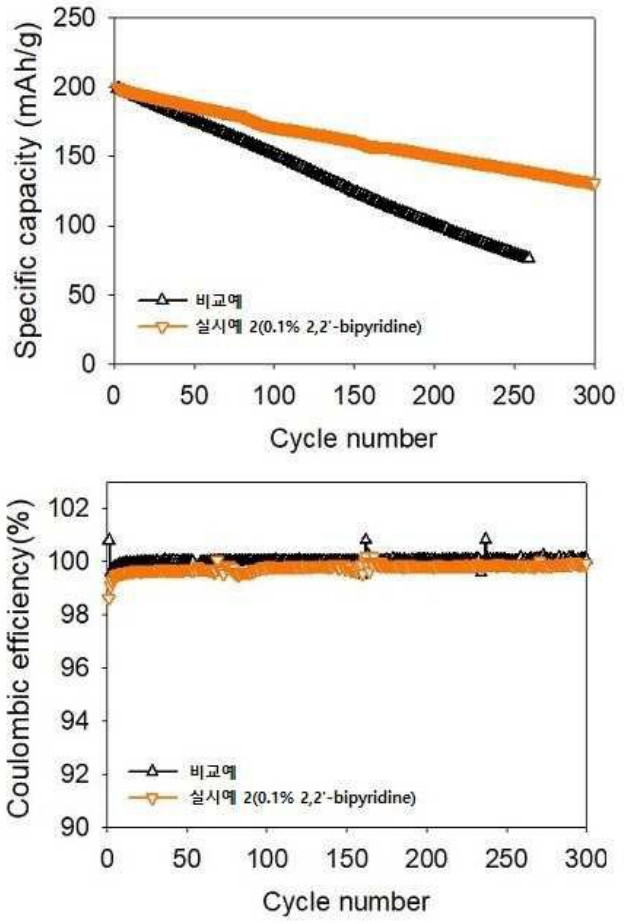
도면1


Specific capacity (mAh/g)
250
200
150
100
50
0
0
50
100
150
200
250
300
Cycle number
비교예
실시예 1(0.5% 4,4'-bipyridine)
Coulombic efficiency(%)
102
100
98
96
94
92
90
0
50
100
150
200
250
300
Cycle number
비교예
실시예 1(0.5% 4,4'-bipyridine)

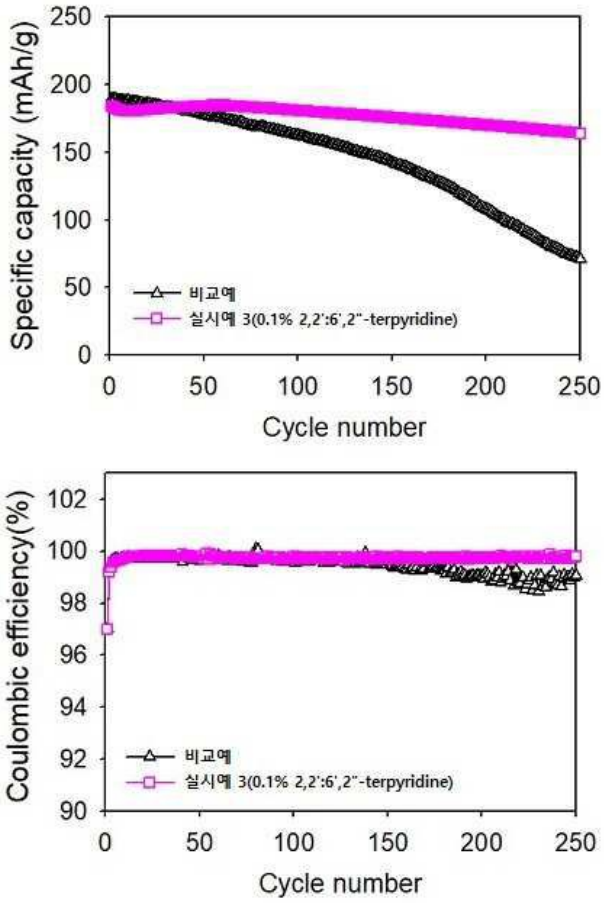
도면2


Specific capacity (mAh/g)
250
200
150
100
50
0
0
50
100
150
200
250
300
Cycle number
비교예
실시예 1(0.5% 4,4'-bipyridine)
Coulombic efficiency(%)
102
100
98
96
94
92
90
0
50
100
150
200
250
300
Cycle number
비교예
실시예 1(0.5% 4,4'-bipyridine)

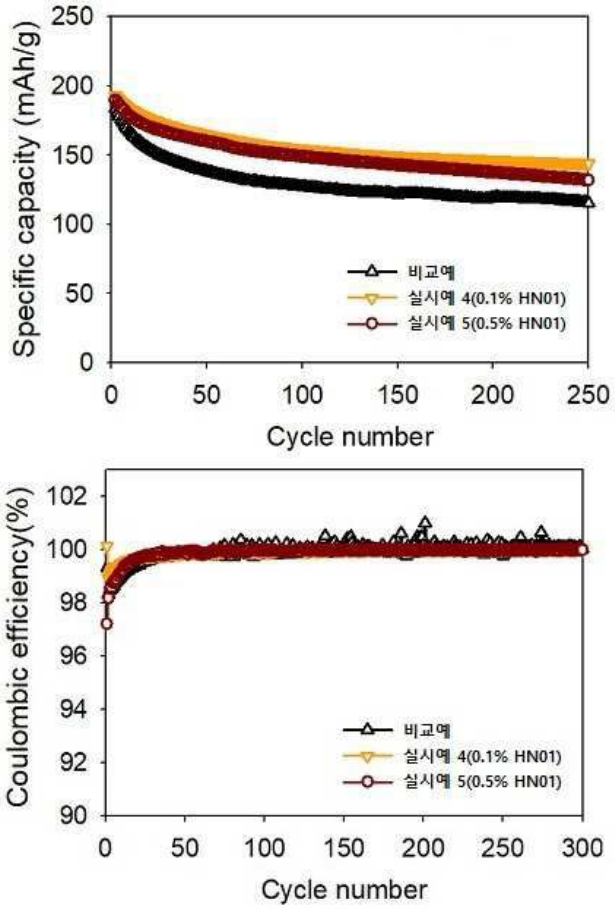
도면3


Specific capacity (mAh/g)
250
200
150
100
50
0
0
50
100
150
200
250
300
Cycle number
비교예
실시예 2(0.1% 2,2'-bipyridine)
Coulombic efficiency(%)
102
100
98
96
94
92
90
0
50
100
150
200
250
300
Cycle number
비교예
실시예 2(0.1% 2,2'-bipyridine)

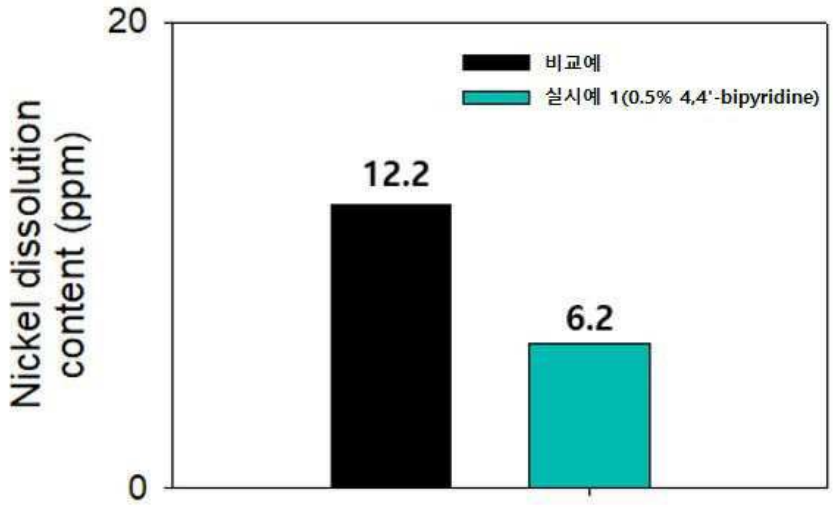
도면4


Specific capacity (mAh/g)
250
200
150
100
50
0
0
50
100
150
200
250
Cycle number
비교예
실시예 3(0.1% 2,2':6',2"-terpyridine)
Coulombic efficiency(%)
102
100
98
96
94
92
90
0
50
100
150
200
250
Cycle number
비교예
실시예 3(0.1% 2,2':6',2"-terpyridine)

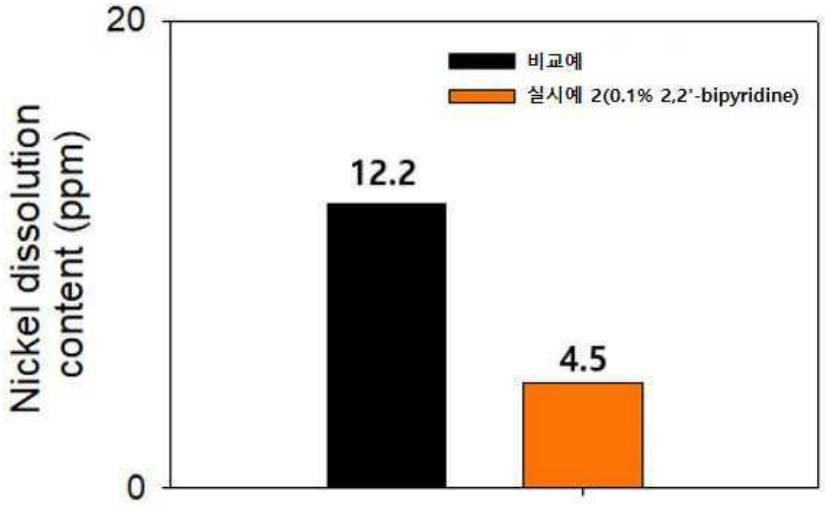
도면5


Specific capacity (mAh/g)
250
200
150
100
50
0
0
50
100
150
200
250
Cycle number
비교예
실시예 4(0.1% HN01)
실시예 5(0.5% HN01)
Coulombic efficiency(%)
102
100
98
96
94
92
90
0
50
100
150
200
250
300
Cycle number
비교예
실시예 4(0.1% HN01)
실시예 5(0.5% HN01)

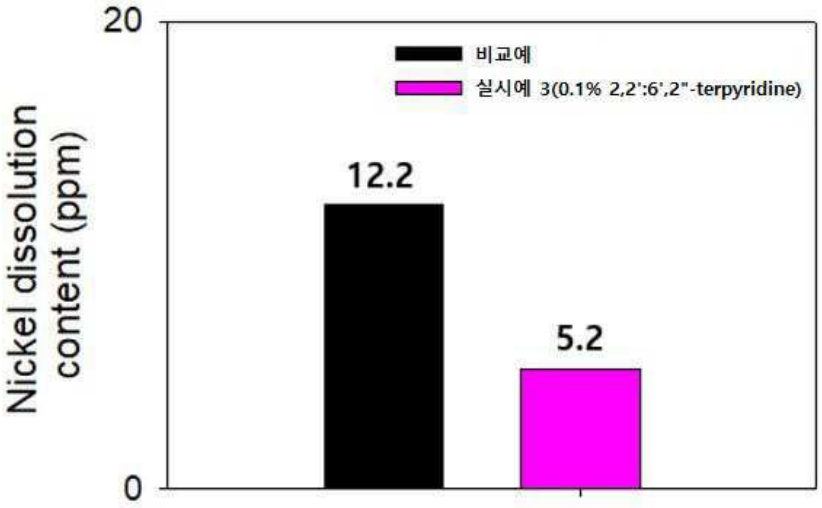
도면6


Nickel dissolution content (ppm)
20
0
비교예
실시예 1(0.5% 4,4'-bipyridine)
12.2
6.2

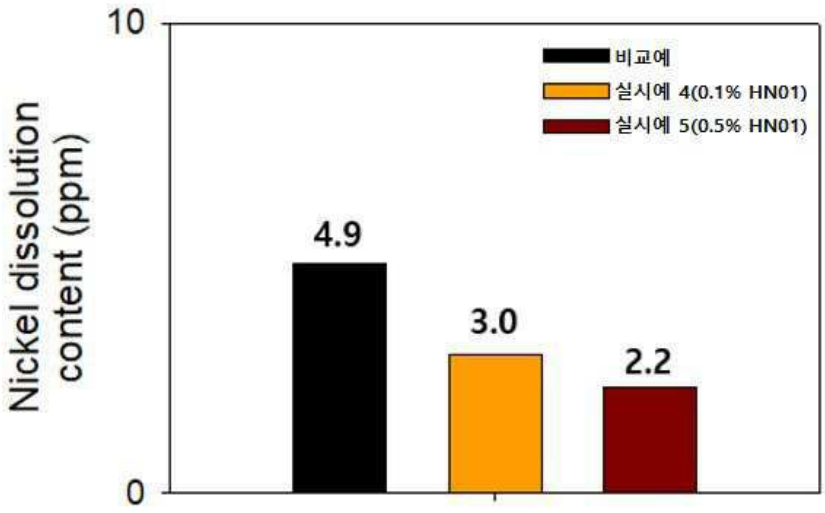
도면7


20
0
Nickel dissolution content (ppm)
비교예
실시예 2(0.1% 2,2'-bipyridine)
12.2
4.5

도면8


20
0
Nickel dissolution content (ppm)
비교예
실시예 3(0.1% 2,2':6',2"-terpyridine)
12.2
5.2

도면9


10
0
Nickel dissolution content (ppm)
비교예
실시예 4(0.1% HN01)
실시예 5(0.5% HN01)
4.9
3.0
2.2