



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0042992
(43) 공개일자 2019년04월25일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01M 10/0567 (2010.01) C07F 7/18 (2006.01)
H01M 10/052 (2010.01) H01M 10/0568 (2010.01)
H01M 2/10 (2006.01) H01M 4/505 (2010.01)
H01M 4/525 (2010.01)

(52) CPC특허분류

H01M 10/0567 (2013.01)
C07F 7/1804 (2018.08)

(21) 출원번호 10-2017-0134738

(22) 출원일자 2017년10월17일

심사청구일자 2017년10월17일

(71) 출원인

인천대학교 산학협력단

인천광역시 연수구 아카데미로 119 (송도동)

(72) 발명자

임태은

인천광역시 연수구 해돋이로84번길 29, 304동 90
4호(송도동, 송도풍림아이원3단지아파트)

장설희

충청남도 논산시 연무읍 안심로 139-1, 104동 40
3호(연무행복마을아파트)

(74) 대리인

특허법인충현

전체 청구항 수 : 총 17 항

(54) 발명의 명칭 리튬 이차 전지

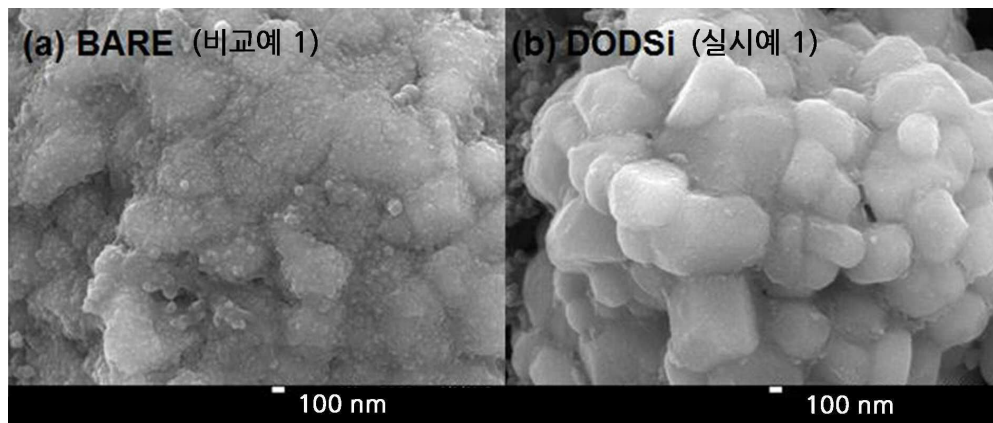
(57) 요약

본 발명은 리튬 이차 전지에 관한 것으로서, 전지 비용량이 높으면서도, 사이클 특성이 개선된 리튬 이차 전지에 관한 것이다.

본 발명에 따른 리튬이차전지는 하기 화학식 2로 표시되는 화합물이 전해액 전체 중량을 기준으로 0.1 내지 50 중량% 함량으로 포함되어 있는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 전해액을 사용하여, 전해액의 분해로 인해 생성되는 HF를 제거할 수 있으므로, 향상된 안정성 및 사이클 특성을 나타낼 수 있다.

또한, 상기 화학식 2로 표시되는 화합물이 층상 구조의 Ni-rich NCM계 화합물과 함께 포함된 리튬 이차 전지의 경우 전지 비용량 및 용량유지율이 더욱 향상되고, 전지 내부 저항이 감소하여 수명 특성이 더욱 향상되어, 하이브리드 전기 자동차용으로 적합하게 사용할 수 있다.

대 표 도 - 도3



(52) CPC특허분류

H01M 10/052 (2013.01)
H01M 10/0568 (2013.01)
H01M 2/1016 (2013.01)
H01M 4/505 (2013.01)
H01M 4/525 (2013.01)
H01M 2220/10 (2013.01)
H01M 2220/20 (2013.01)
H01M 2220/30 (2013.01)
H01M 2300/0037 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 NRF-2016R1C1B1009452
 부처명 미래창조과학부
 연구관리전문기관 한국연구재단
 연구사업명 신진연구
 연구과제명 리튬이차전지 고용량 양극 소재용 잔류 리튬 저감 기술 개발
 기 여 율 1/2
 주관기관 인천대학교
 연구기간 2017.06.01 ~ 2018.03.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 NRF-2017R1A6A1A06015181
 부처명 교육부
 연구관리전문기관 한국연구재단
 연구사업명 이공분야 대학중점연구소 지원사업
 연구과제명 블루카본 바이오매스 기반 원천소재 개발 및 해양자원 재활용 플랫폼 구축 (Establishment of recycling platforms for blue carbon biomass-based advanced materials)
 기 여 율 1/2
 주관기관 인천대학교
 연구기간 2017.06.01 ~ 2026.02.28

명세서

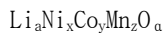
청구범위

청구항 1

음극; 양극; 상기 양극과 음극 사이에 개재되는 분리막; 및 리튬염, 비수성 유기용매 및 첨가제를 포함하는 전해액;을 포함하되,

상기 양극은 하기 화학식 1로 표시되는 NCM계 양극활물질을 포함하고,

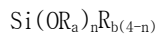
[화학식 1]



(상기 식에서 $0.6 \leq a \leq 1.2$, $0 < x \leq 1.0$, $0 < y \leq 1.0$, $0 < z \leq 1.0$, $\alpha = 2$, $x+y+z=1.0$ 이다.)

상기 첨가제는 하기 화학식 2로 표시되는 화합물인 것을 특징으로 하는 리튬 이차 전지.

[화학식 2]



(상기 화학식 2에서 R_a 및 R_b 는 각각 독립적으로 탄소수 1~20의 알킬기이고, n 은 1~4의 자연수이다.)

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 NCM계 양극활물질은 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 인 것을 특징으로 하는 리튬 이차 전지.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 전해액 첨가제가 트리메톡시에틸실란, 트리메톡시프로필실란, 디메톡시디메틸실란, 디메톡시디프로필실란, 테트라메톡시실란, 테트라에톡시실란, 테트라프로폭시실란, 트리에톡시메틸실란, 트리에톡시디메틸실란, 트리에톡시프로필실란, 디에톡시디메틸실란, 디에톡시디프로필실란, 디프로폭시디메틸실란, 디프로폭시디프로필실란, 디메틸폴리실록산으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나인 것을 특징으로 하는 리튬 이차 전지.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 전해액 첨가제가 디메톡시디메틸실란인 것을 특징으로 하는 리튬 이차 전지.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 전해액 첨가제는 상기 전해액 전체 중량을 기준으로 0.1 내지 20 중량% 함량으로 포함되는 것을 특징으로 하는 리튬 이차 전지.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 리튬염이 LiPF_6 , LiBF_4 , LiSbF_6 , LiAsF_6 , LiClO_4 , LiCF_3SO_3 , $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$, $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$, $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$, $\text{LiN}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$, $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$, $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$, LiAlO_4 , LiAlCl_4 , LiCl 및 LiI 로 이루어진 군에서 선택되

는 1종 또는 2종 이상인 것을 특징으로 하는 리튬 이차 전지.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 리튬염이 LiPF_6 인 것을 특징으로 하는 리튬 이차 전지.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 리튬염이 0.8 ~ 1.5 M로 첨가된 것을 특징으로 하는 리튬 이차 전지.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 비수성 유기용매가 카보네이트, 에스테르, 에테르 및 케톤으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 용매인 것을 특징으로 하는 리튬 이차 전지.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 카보네이트가 환형 카보네이트와 사슬형 카보네이트의 혼합 용매인 것을 특징으로 하는 리튬 이차 전지.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 환형 카보네이트가 에틸렌 카보네이트, 프로필렌 카보네이트, 1,2-부틸렌 카보네이트, 2,3-부틸렌 카보네이트, 1,2-펜틸렌 카보네이트 및 2,3-펜틸렌 카보네이트로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 용매인 것을 특징으로 하는 리튬 이차 전지.

청구항 12

제10항에 있어서,

상기 사슬형 카보네이트가 디메틸 카보네이트, 디에틸 카보네이트, 디프로필 카보네이트, 메틸프로필 카보네이트, 에틸메틸 카보네이트 및 에틸프로필 카보네이트로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 용매인 것을 특징으로 하는 리튬 이차 전지.

청구항 13

제1항에 있어서,

상기 NCM계 양극활물질은 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 이고,

상기 전해액 첨가제는 디메톡시디메틸실란이고, 전해액 전체 중량을 기준으로 0.25 내지 2 중량%의 함량으로 포함되며,

상기 리튬염은 LiPF_6 이고, 0.8 내지 1.2 M로 첨가되며,

상기 비수성 유기용매는 에틸렌 카보네이트와 에틸메틸 카보네이트를 1 : 1.5 내지 2.5의 중량비로 혼합한 혼합 용액인 것을 특징으로 하는 리튬 이차 전지.

청구항 14

제1항에 따른 리튬 이차 전지를 단위전지로 포함하는 것을 특징으로 하는 전지모듈.

청구항 15

제14항에 따른 전지모듈을 포함하는 것을 특징으로 하는 전지팩.

청구항 16

제15항에 따른 전지팩을 포함하는 것을 특징으로 하는 전기 디바이스.

청구항 17

제16항에 있어서,

상기 전기 디바이스는 통신장치, 하이브리드 전기자동차, 전력 저장장치, 음향장치 중에서 선택된 것임을 특징으로 하는 디바이스.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 리튬 이차 전지에 관한 것으로서, 전지 비용량이 높으면서도, 사이클 특성이 개선된 리튬 이차 전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 리튬 이차 전지는 가장 유망한 에너지의 저장/변환 시스템으로써, 모바일 기기와 같은 소형 장치에서부터 전기자동차(EV), 하이브리드 전기자동차 및 에너지 저장시스템(ESS) 등과 같은 대규모 장치에 이르기까지 응용 분야가 확대되어 왔다.

[0003] 특히, 이러한 대규모 장치들이 특정한 성능을 나타내기 위한 요건(전기자동차의 주행 거리 및 에너지 저장시스템의 작동 시간 등)은 주로 전지의 에너지 밀도에 의해 좌우되기 때문에 리튬 이차 전지의 에너지 밀도를 높이는 것은 중요하다. 리튬 이차 전지의 에너지 밀도는 전극 재료의 종류에 의해 좌우되는 전극의 작동 전위 및 비용량에 비례한다. 이에 따라, 여러 종류의 대체 전극 재료가 집중적으로 개발되어 왔다.

[0004] 이와 관련하여, 최근 층상의 니켈-리치(Ni rich) 코발트망간산화물($\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$, 이하 'NCM'이라 함)인 양극활물질은 리튬 이차 전지의 에너지 밀도를 증가시키는 효과로 상당한 주목을 받고 있다. 특히 Ni^{4+} 의 전기화학적 전위는 Co^{2+} 및 Mn^{3+} 보다 낮기 때문에, 층상 구조의 NCM계 양극활물질을 포함하는 양극의 비용량은 Ni의 조성을 증가시킴으로써 증대될 수 있다. 예를 들어, 니켈 조성을 80%까지 증가시키는 경우 층상 NCM계 양극활물질을 포함하는 양극의 비용량은 180mA h g^{-1} 를 초과하게 되어, 비용량이 150mA h g^{-1} 인 종래의 리튬코발트 산화물을 포함하는 경우보다 실질적으로 높아진다. 그러나, 상기 니켈-리치(Ni rich) NCM계 양극활물질을 포함하는 양극은 표면 안정성이 낮은 문제점이 있었다. 일반적으로, 전해액의 전기화학적 분해는 니켈-리치(Ni rich) NCM계 양극활물질을 포함하는 양극의 표면에서 심각하게 가속되며, 이는 전지의 표면 저항을 증가시켜 전지의 사이클링 성능을 저하시킨다. 또한, 전해액의 전기화학적 분해는 전지 내에 불산(HF)의 생성을 수반하며, 상기 HF는 니켈-리치(Ni rich) NCM계 양극활물질을 포함하는 양극의 전이금속 성분을 자연적으로 공격한다. 이와 유사한 화학 반응을 LiCoO_2 , LiFePO_4 , LiMn_2O_4 , $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 및 OLO(Over-lithiated Oxide) 등과 같은 전이금속 성분을 함유하는 다른 양극활물질에서도 쉽게 발견할 수 있다. 일단 상기 HF가 전지 내에 형성되면, 친핵성 불소(F^-)는 친 전자성 전이금속 성분을 화학적으로 공격하여 전해질 용해성 금속-불소 종을 생성한다. 상기 용해성 금속-불소 종은 니켈-리치(Ni rich) NCM계 양극활물질을 포함하는 양극의 구조를 파괴할 뿐만 아니라 음극 표면에서 쉽게 환원됨으로 인해 음극의 전기화학적 반응을 심각하게 방해하며, 이는 실질적으로 음극 표면의 고체 전해질막(Solid Electrolyte Interface; 이하 SEI)을 파괴한다. 이는 HF 농도를 제어하는 것이 리튬 이차 전지의 전기화학적 성능을 향상시키기 위한 중요한 과제 중 하나임을 나타낸다.

[0005] 따라서, 에너지밀도 및 전지 비용량이 높은 NCM계 양극활물질을 포함하는 리튬 이차 전지에서, 전해액의 분해로 인해 생성되는 HF를 제거함으로써 양극활물질의 표면안정성을 높이고 전지의 사이클 특성(Cycling performance)을 개선할 수 있는 전해액 첨가제를 개발할 필요가 있다.

[0006] 즉, 에너지 밀도 및 전지 비용량이 높으면서도, 사이클 특성이 개선된 리튬 이차 전지에 대한 연구가 필요한 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) KR 10-2014-0099864 A

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명자들은 심도 있는 연구와 다양한 실험을 거듭한 끝에, Ni-rich NCM계 화합물(리튬 니켈코발트망간 산화물)을 양극활물질로 포함하는 리튬이차전지에서 전해액 첨가제로 하기 화학식 2로 표시되는 화합물을 사용하는 경우, 소망하는 효과를 달성할 수 있는 것을 확인하고, 본 발명을 완성하게 되었다.

[0009] 따라서, 본 발명의 목적은 양극활물질로 Ni-rich NCM계 화합물(리튬 니켈 코발트 망간 산화물)을 포함하고, 전해액 첨가제로 하기 화학식 2로 표시되는 화합물을 포함하는 리튬 이차 전지를 제공하는 데 있다.

과제의 해결 수단

[0010] 상기한 목적을 달성하기 위하여 본 발명은 음극; 양극; 상기 양극과 음극 사이에 개재되는 분리막; 및 리튬염, 비수성 유기용매 및 첨가제를 포함하는 전해액;을 포함하되, 상기 양극은 하기 화학식 1로 표시되는 NCM계 양극 활물질을 포함하고,

[0011] [화학식 1]

[0012] $\text{Li}_a\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_a$

[0013] (상기 식에서 $0.6 \leq a \leq 1.2$, $0 < x \leq 1.0$, $0 < y \leq 1.0$, $0 < z \leq 1.0$, $a = 2$, $x+y+z=1.0$ 이다.)

[0014] 상기 첨가제는 하기 화학식 2로 표시되는 화합물인 것을 특징으로 하는 리튬 이차 전지를 제공한다.

[0015] [화학식 2]

[0016] $\text{Si}(\text{OR}_a)_n\text{R}_b(4-n)$

[0017] (상기 화학식 2에서 R_a 및 R_b 는 각각 독립적으로 탄소수 1~20의 알킬기이고, n 은 1~4의 자연수이다.)

[0018] 또한, 본 발명은 상기 리튬 이차 전지를 단위전지로 포함하는 것을 특징으로 하는 전지모듈을 제공한다.

[0019] 또한, 본 발명은 상기 전지모듈을 포함하는 것을 특징으로 하는 전지팩을 제공한다.

[0020] 또한, 본 발명은 상기 전지팩을 포함하는 것을 특징으로 하는 디바이스를 제공한다.

발명의 효과

[0021] 상기에서 설명하는 바와 같이, 본 발명에 따른 리튬이차전지는 하기 화학식 2로 표시되는 화합물이 전해액 전체 중량을 기준으로 0.1 내지 50 중량% 함량으로 포함되어 있는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 전해액을 사용하여, 전해액의 분해로 인해 생성되는 HF를 제거할 수 있으므로, 향상된 안정성 및 사이클 특성을 나타낼 수 있다.

[0022] 또한, 층상 구조의 Ni-rich NCM계 화합물과 함께 사용하는 경우 전지 비용량 및 용량유지율이 향상되고, 전지 내부 저항이 감소하여 수명 특성이 더욱 향상되어, 하이브리드 전기 자동차용으로 적합하게 사용할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0023] 도 1은 본 발명의 전해액 첨가제로 바람직한 일 실시예인 디메톡시디메틸실란의 화학 구조를 나타내는 것이다.

도 2a는 수처리하지 않은 전해액에 디메톡시디메틸실란을 첨가한 용액을 NMR 분석한 결과를 나타내는 것이고, 도 2b는 수처리된 전해액에 디메톡시디메틸실란을 첨가한 용액을 NMR 분석한 결과를 나타내는 것이다.

도 3은 전해액 첨가제(디메톡시디메틸실란)의 유무에 따른 전극의 표면 상태를 비교하여 나타낸 사진이다.

도 4는 전해액 첨가제(디메톡시디메틸실란)의 유무에 따른 전극의 표면을 XPS 분석한 결과를 비교하여 나타낸 그래프이다.

도 5는 음극 표면에서 흡수된 전이금속 성분을 정량화하여 나타낸 그래프이다.

도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 전해액 첨가제(디메톡시디메틸실란)의 HF 제거 기작을 나타내는 모식도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0024] 이하, 도면을 참조하여 본 발명을 보다 상세하게 설명한다.
- [0025] 본 발명은 상대적으로 생산원가가 낮으면서도 에너지 밀도 및 전지 비용량이 높은 NCM계 양극활물질을 사용하면 서도 전지의 안정성 및 수명 특성이 우수하고, 전지 비용량은 더욱 향상된 리튬 이차 전지에 관한 것이다.
- [0026] 본 발명의 일 측면은 음극; 양극; 상기 양극과 음극 사이에 개재되는 분리막; 및 리튬염, 비수성 유기용매 및 첨가제를 포함하는 전해액;을 포함하되, 상기 양극은 하기 화학식 1의 NCM계 양극활물질을 포함하고,
- [0027] [화학식 1]
- [0028] $\text{Li}_a\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_a$
- [0029] ($0.6 \leq a \leq 1.2$, $0 < x \leq 1.0$, $0 < y \leq 1.0$, $0 < z \leq 1.0$, $a = 2$, $x+y+z=1.0$)
- [0030] 상기 첨가제는 하기 화학식 2로 표시되는 화합물인 것을 특징으로 하는 리튬 이차 전지에 관한 것이다.
- [0031] [화학식 2]
- [0032] $\text{Si}(\text{OR}_a)_n\text{R}_b(4-n)$
- [0033] (상기 화학식 2에서 R_a 및 R_b 는 각각 독립적으로 탄소수 1~20의 알킬기이고, n 은 1~4의 자연수이다.)
- [0034] 상기 화학식 1로 표시되는 Ni-rich NCM계 양극활물질은 에너지 밀도 및 비용량이 높은 장점이 있다. 특히, 본 발명의 전해액 첨가제와 상기 Ni-rich NCM계 화합물을 함께 사용하는 경우에는 전지 비용량이 더욱 향상되고, 전지 내부 저항이 감소하여 용량 유지율 등의 수명 특성이 더욱 향상되므로 하이브리드 전기 자동차 등에 이용 하기에 적합하다. 상기 화학식 1에서, $0.6 \leq x \leq 1.1$, $0 < y \leq 0.4$, $0 < z \leq 0.4$, $a = 2$, $y+z < 0.5$ 의 조건을 모두 만족하는 경우 용량 유지율 및 비용량의 증대 면에서 바람직하다.
- [0035] 상기 NCM계 양극활물질은 Ni의 비율이 60% 이상인 Ni-rich NCM계 양극 소재인 것이 고용량 이차전지를 구현할 수 있다는 측면에서 더욱 바람직하며, 보다 상세하게는 200 mAh/g 이상의 용량을 확보할 수 있는 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 인 것이 더욱 바람직하다.
- [0036] 본 발명의 전해액 첨가제는 상기 화학식 2로 표시되는 알콕시실란 화합물일 수 있다. 상기 화학식 2에서, R_a 및 R_b 는 각각 독립적으로 탄소수 1~5의 알킬기인 것이 바람직하다.
- [0037] 이때, 상기 화학식 2로 표시되는 화합물의 구체적인 예로는 트리메톡시에틸실란, 트리메톡시프로필실란, 디메톡시디메틸실란, 디메톡시디에틸실란, 디메톡시디프로필실란, 테트라메톡시실란, 테트라에톡시실란, 테트라프로폭시실란, 트리에톡시메틸실란, 트리에톡시에틸실란, 트리에톡시프로필실란, 디에톡시디메틸실란, 디에톡시디에틸실란, 디프로폭시디메틸실란, 디프로폭시디에틸실란, 디프로폭시디프로필실란, 디메틸폴리실록산 등이 있으며, 그 중에서도 디메톡시디메틸실란인 것이 더욱 바람직하다. 도 1은 본 발명의 전해액 첨가제로 바람직한 일 실시예인 디메톡시디메틸실란의 화학 구조를 나타내는 것이다.
- [0038] 상기 화학식 2로 표시되는 알콕시실란 화합물 첨가제는 상기 화합물에 포함되어 있는 실릴 작용기가 상기 Ni-리치 양극활물질의 표면 안정성을 향상시킬 수 있다. 또한, 상기 화합물은 화학적 소거 반응을 통해 전해액에서 HF를 효과적으로 제거할 수 있다. 특히 Ni-rich NCM계 양극활물질을 포함하는 전지에서 상기 첨가제를 함께 포함하는 경우에는 상기 첨가제를 포함하지 않은 경우에 비해 더욱 높은 비용량을 나타내고 사이클 특성이 더욱

향상된다.

- [0039] 상기 전해액 첨가제는 상기 전해액 전체 중량을 기준으로 0.1 내지 50 중량%, 바람직하게는 0.2 내지 3 중량%, 더욱 바람직하게는 0.25 내지 2 중량%의 함량으로 포함되는 것이 바람직하다.
- [0040] 상기 첨가제가 상기 범위 미만이거나 초과할 경우에는 사이클 횟수에 따른 수명 특성이 유의미하게 낮아지는 문제가 발생하거나, 부식 반응 또는 스웰링 현상 등의 부반응이 유발되는 문제가 발생할 수 있다. 상술한 문제점들을 비롯하여, 그 중에서도 효과가 가장 우수하도록 하기 위해, 상기 화합물은 상기 전해액 전체 중량을 기준으로 1 중량%로 포함되는 것이 가장 바람직하다.
- [0041] 상기와 같이 양극활물질로 상기 화학식 1로 표시되는 화합물 및 전해액 첨가제로 상기 화학식 2로 표시되는 화합물을 포함하는 리튬 이차 전지의 경우, 양극 및 음극 모두 안정성이 증대되고 이로 인해 전지의 수명 특성이 향상될 뿐만 아니라, 전지 비용량이 더욱 증대되는데 이는 전해액 첨가제를 활용하는 경우 계면에서의 부반응을 제어하여 양극 활물질의 안정성을 개선하는 것에 기인하는 것으로 보인다.
- [0042] 본 발명의 전해액은 상기 첨가제 외에 비수성 유기용매와 리튬염을 포함한다. 상기 리튬염은 전지 내에서 리튬 이온의 공급원으로 작용하여 기본적인 기판 전지의 작동을 가능하게 하며, 상기 비수성 유기용매는 전지의 전기화학적 반응에 관여하는 이온들이 이동할 수 있는 매질 역할을 한다.
- [0043] 상기 리튬염으로는 LiPF_6 , LiBF_4 , LiSbF_6 , LiAsF_6 , LiClO_4 , LiCF_3SO_3 , $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$, $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$, $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$, $\text{LiN}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$, $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$, $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$, LiAlO_4 , LiAlCl_4 , LiCl 및 LiI 로 이루어진 군에서 선택되는 1종 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다. 상기 리튬염은 LiPF_6 염인 것이 바람직하다. 상기 LiPF_6 염은 리튬 음극 표면의 SEI에 $\text{poly}(\text{CO}_3)$ 성분을 포함시켜, 리튬 덴드라이트 형성과 형상을 제어하여 리튬 음극의 전기화학적 안정성을 향상시키고, 이를 통해서, 리튬 음극 표면에 안정한 SEI 필름을 형성시켜 리튬 금속 전지의 수명과 에너지 밀도 유지율을 향상시키는 효과를 얻을 수 있다.
- [0044] 상기 리튬염의 농도는 0.8 ~ 1.5 M 범위 내에서 사용하는 것이 바람직하며, 0.9 내지 1.2 M 범위 내에서 사용하는 것이 더욱 바람직하다. 리튬염의 농도가 상기 하한치 미만이면 이온 전도도의 감소로 인하여 전지의 성능이 저하될 수 있고, 상기 상한치를 초과하는 경우에는 전해액의 점도가 커져서 전지 내 이온전도도가 오히려 감소할 수 있다.
- [0045] 상기 리튬염은 전지 내에서 리튬 이온의 공급원으로 작용하여 기본적인 리튬 전지의 작동을 가능하게 하며, 상기 비수성 유기용매는 전지의 전기화학적 반응에 관여하는 이온들이 이동할 수 있는 매질 역할을 한다.
- [0046] 상기 비수성 유기용매는 카보네이트, 에스테르, 에테르 또는 케톤을 단독 또는 혼합한 것을 포함할 수 있다. 유기용매는 이온의 해리도를 높여 이온의 전도를 원활하게 하기 위해 유전율(극성)이 크고 저점도를 갖는 것을 사용해야 하는데, 일반적으로는 고유전율, 고점도를 갖는 용매와 저유전율, 저점도를 갖는 용매로 구성된 두 가지 이상의 혼합용매를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0047] 상기 비수성 유기용매 중 카보네이트계 용매의 경우 환형(cyclic) 카보네이트와 사슬형(chain) 카보네이트를 혼합하여 사용하는 것이 바람직하다. 이 경우 환형 카보네이트와 사슬형 카보네이트는 1:1 내지 1:9의 부피비로 혼합하여 사용하는 것이 바람직하며, 1:1.5 내지 1:4의 부피비로 혼합하여 사용하는 것이 더욱 바람직하다. 상기 부피비로 혼합되어야 전해액의 성능이 바람직하게 나타난다.
- [0048] 상기 환형 카보네이트로는 에틸렌 카보네이트(EC), 프로필렌 카보네이트(PC), 1,2-부틸렌 카보네이트, 2,3-부틸렌 카보네이트, 1,2-펜틸렌 카보네이트, 2,3-펜틸렌 카보네이트 등이 사용될 수 있다. 유전율이 높은 에틸렌 카보네이트와 프로필렌 카보네이트가 바람직하다. 상기 사슬형 카보네이트로는 디메틸 카보네이트(DMC), 디에틸 카보네이트(DEC), 디프로필 카보네이트(DPC), 메틸프로필 카보네이트(MPC), 에틸메틸 카보네이트(EMC), 에틸프로필 카보네이트(EPC) 등이 사용될 수 있으며, 이 중에서 점도가 낮은 디메틸 카보네이트, 에틸메틸 카보네이트, 디에틸 카보네이트가 바람직하다.
- [0049] 상기 에스테르는 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, 프로필 아세테이트, 메틸 프로피오네이트, 에틸 프로피오네이트, γ -부티로락톤, γ -발레로락톤, γ -카프로락톤, δ -발레로락톤, ϵ -카프로락톤 등이 있으며, 상기 에테르는 테트라하이드로퓨란, 2-메틸테트라하이드로퓨란, 디부틸에테르 등이 사용될 수 있다. 상기 케톤으로는 폴리메틸비닐 케톤 등이 사용될 수 있다.
- [0050] 상기 비수성 유기용매는 에틸렌 카보네이트, 에틸메틸 카보네이트, 디메틸 카보네이트, 디에틸 카보네이트 및

프로필렌 카보네이트로 이루어진 군으로부터 선택된 2종 이상의 혼합물인 것이 바람직하다. 특히, 상기 비수성 유기용매는 에틸렌 카보네이트와 에틸메틸 카보네이트를 1 : 1.5 내지 2.5의 중량비로 혼합한 혼합 용액인 것이 더욱 바람직하다.

[0051] 특히, 하기 실시예 또는 비교예 등에는 명시적으로 기재하지는 않았지만, 본 발명에 따른 리튬 이차 전지에 있어서, NCM계 양극활물질의 종류, 전해액 첨가제의 종류 및 함량, 리튬염의 종류 및 함량, 비수성 유기용매의 종류 등을 변화시켜 제조한 각각의 리튬 이차 전지를 3.0~4.3 V의 전압 범위에서 0.5 C의 전류 밀도로 200 회의 충방전 사이클을 진행한 후 전자 현미경을 이용하여 리튬 금속(음극) 표면을 관찰하였다.

[0052] 그 결과, 다른 조건 및 다른 수치 범위에서와는 달리 아래 조건이 모두 만족하였을 때에는 200 회 이상의 사이클을 진행한 후에도 균일하고 안정적인 전극 표면 상태를 나타냄을 확인하였다. 즉, 아래 조건을 모두 만족하는 경우에는 전해액과 양/음극 전극간의 계면 저항이 감소하여 덴드라이트의 형성이 억제되고, 형성된 소량의 덴드라이트 역시 성장한 수지상이 서로 얹혀있거나 연결되지 않은 구조를 보임을 확인하였다. 이에 따라, 전지의 용량 유지율 및 수명 특성이 더욱 향상됨을 하기의 실시예를 통해 구체적으로 확인하였다.

[0053] 다만, 아래 조건 중 어느 하나라도 충족되지 않는 경우에는 지속적인 충방전으로 인해 전극 표면에 리튬의 덴드라이트가 증가하고, 형성된 덴드라이트도 성장한 수지상이 서로 얹혀있거나 연결된 구조를 가짐으로써 전해질 소모와 저항 증가가 큰 것을 확인하였다.

[0054] 본 발명에 따른 리튬 이차 전지에 있어서, (i) NCM계 양극활물질은 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 이고, (ii) 전해액 첨가제는 디메톡시디메틸실란이고, 전해액 전체 중량을 기준으로 0.25 내지 2 중량%의 함량으로 포함되며, (iii) 리튬염은 LiPF_6 이고, 0.9 내지 1.2 M로 첨가되며, (iv) 비수성 유기용매는 에틸렌 카보네이트와 에틸메틸 카보네이트를 1 : 1.5 내지 2.5의 중량비로 혼합한 혼합 용액인 리튬 이차 전지.

[0056] 본 발명의 전해액을 포함하는 리튬 이차 전지는 양극 및 음극을 포함한다.

[0057] 상기 양극은 상기 기재한 바와 같이 리튬이온을 삽입 및 탈리할 수 있는 화학식 1의 NCM계 양극활물질을 포함한다.

[0058] 상기 음극은 리튬이온을 삽입 및 탈리할 수 있는 음극 활물질을 포함하며, 이러한 음극 활물질로는 결정질탄소, 비정질 탄소, 탄소 복합체, 탄소 섬유 등의 탄소 재료, 리튬 금속, 리튬 합금 등이 사용될 수 있다. 예를 들면, 비결정질 탄소로는 하드카본, 코크스, 1500℃ 이하에서 소성한 메조카본 마이크로비드(mesocarbon microbead: MCMB), 메조페이스피치계 탄소섬유(mesophase pitch-based carbon fiber: MPCF) 등이 있다. 결정질 탄소로는 흑연계 재료가 있으며, 구체적으로는 천연흑연, 흑연화 코크스, 흑연화 MCMB, 흑연화 MPCF 등이 있다.

[0059] 상기 양극 또는 음극은 전극 활물질, 바인더 및 도전재, 필요한 경우 증점제를 용매에 분산시켜 전극 슬러리 조성물을 제조하고, 이 슬러리 조성물을 전극 집전체에 도포하여 제조될 수 있다. 양극 집전체로는 알루미늄 또는 알루미늄 합금 등을 사용할 수 있고, 음극 집전체로는 구리 또는 구리 합금 등을 사용할 수 있다. 상기 양극 집전체 및 음극 집전체의 형태로는 호일, 필름, 시트, 펀칭된 것, 다공질체, 발포체 등을 들 수 있다.

[0060] 상기 바인더는 활물질의 페이스트화, 활물질의 상호 집착, 집전체와의 집착, 활물질 팽창 및 수축에 대한 완충 효과 등의 역할을 하는 물질로서, 예를 들면 폴리비닐리덴플루오라이드, 폴리헥사플루오로프로필렌-폴리비닐리덴플루오라이드의 공중합체(PVdF/HFP), 폴리(비닐아세테이트), 폴리비닐알코올, 폴리에틸렌옥사이드, 폴리비닐피롤리돈, 알킬레이티드폴리에틸렌옥사이드, 폴리비닐에테르, 폴리(메틸메타크릴레이트), 폴리(에틸아크릴레이트), 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐클로라이드, 폴리아크릴로니트릴, 폴리비닐피리딘, 스티렌-부타디엔 고무, 아크릴로니트릴-부타디엔 고무 등이 있다. 상기 바인더의 함량은 전극 활물질에 대하여 0.1 내지 30 중량%, 바람직하게는 1 내지 10 중량%이다. 상기 바인더의 함량이 너무 적으면 전극 활물질과 집전체와의 접착력이 불충분하고, 바인더의 함량이 너무 많으면 접착력은 좋아지지만 전극 활물질의 함량이 그만큼 감소하여 전지용량을 고용량화하는데 불리하다.

[0061] 상기 도전재는 전자 전도성을 향상시키는 물질로서, 흑연계 도전재, 카본 블랙계 도전재, 금속 또는 금속 화합물계 도전체로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나를 사용할 수 있다. 상기 흑연계 도전체의 예로는 인조흑연, 천연 흑연 등이 있으며, 카본 블랙계 도전체의 예로는 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙(ketjen black), 덴카 블랙(denka black), 써멀 블랙(thermal black), 채널 블랙(channel black) 등이 있으며, 금속계 또는 금속 화합물

계 도전제의 예로는 주석, 산화주석, 인산주석(SnPO₄), 산화티타늄, 티탄산칼륨, LaSrCoO₃, LaSrMnO₃와 같은 페로브스카이트(perovskite) 물질이 있다. 그러나 상기 열거된 도전제에 한정되는 것은 아니다. 상기 도전제의 함량은 전극 활물질에 대하여 0.1 내지 10중량%인 것이 바람직하다. 도전제의 함량이 0.1중량%보다 적은 경우에는 전기 화학적 특성이 저하되고, 10중량%를 초과하는 경우에는 중량당 에너지 밀도가 감소한다.

[0062] 상기 증점제는 활물질 슬러리 점도조절의 역할을 할 수 있는 것이라면 특별히 한정되지 않으나, 예를 들면 카르복시메틸 셀룰로오스, 하이드록시메틸 셀룰로오스, 하이드록시에틸 셀룰로오스, 하이드록시프로필 셀룰로오스 등이 사용될 수 있다.

[0063] 전극 활물질, 바인더, 도전제 등이 분산되는 용매로는 비수용매 또는 수계용매가 사용된다. 비수용매로는 N-메틸-2-피롤리돈(NMP), 디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드, N,N-디메틸아미노프로필아민, 에틸렌옥사이드, 테트라히드로퓨란 등을 들 수 있다.

[0064] 리튬 이차 전지는 양극 및 음극 사이에 단락을 방지하고 리튬 이온의 이동통로를 제공하는 분리막을 포함할 수 있으며, 이러한 분리막으로는 폴리프로필렌, 폴리에틸렌, 폴리에틸렌/폴리프로필렌, 폴리에틸렌/폴리프로필렌/폴리에틸렌, 폴리프로필렌/폴리에틸렌/폴리프로필렌 등의 폴리올레핀계 고분자막 또는 이들의 다중막, 미세다공성 필름, 직포 및 부직포를 사용할 수 있다. 또한 다공성의 폴리올레핀 필름에 안정성이 우수한 수지가 코팅된 필름을 사용할 수도 있다.

[0066] 상기한 본 발명에 따른 리튬 이차 전지는, 본 발명의 NCM계 양극 활물질을 포함하는 양극, 음극 및 상기 양극 및 음극 사이에 개재되는 분리막으로 구성되는 전극조립체를 와인딩하거나 접어서 원통형 전지 케이스나 또는 각형 전지 케이스에 넣은 다음, 본 발명에 따른 첨가제를 포함하는 전해액을 주입하여 리튬 이온 전지를 완성한다.

[0067] 본 발명의 리튬 이차 전지는 이에 한정되지 않으며, 본 발명의 NCM계 양극 활물질 및 전해액을 이용하여, 전지로서 작동할 수 있는 파우치 등 어떠한 형상도 가능함은 당연하다.

[0068] 본 발명의 다른 측면은 본 발명에 따른 리튬 이차 전지를 단위전지로 포함하는 전지모듈에 관한 것이다.

[0069] 본 발명의 또 다른 측면은 상기 전지모듈을 포함하는 전지팩에 관한 것이다.

[0070] 본 발명의 또 다른 측면은 상기 전지팩을 포함하는 전기 디바이스에 관한 것이다.

[0071] 일 구현예에 따르면, 상기 전기 디바이스는 통신장치, 하이브리드 전기자동차, 전력 저장장치, 음향장치 중에서 선택된 1종이다.

[0072] 이하에서 실시예 등을 통해 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 하며, 다만 이하에 실시예 등에 의해 본 발명의 범위와 내용이 축소되거나 제한되어 해석될 수 없다. 또한, 이하의 실시예를 포함한 본 발명의 개시 내용에 기초한다면, 구체적으로 실험 결과가 제시되지 않은 본 발명을 통상의 기술자가 용이하게 실시할 수 있음은 명백한 것이며, 이러한 변형 및 수정이 첨부된 특허청구범위에 속하는 것도 당연하다.

[0073] 또한, 이하에서 제시되는 실험 결과는 상기 실시예 및 비교예의 대표적인 실험 결과만을 기재한 것이며, 아래에서 명시적으로 제시하지 않은 본 발명의 여러 구현예의 각각의 효과는 해당 부분에서 구체적으로 기재하도록 한다.

[0074] 실시예

[0075] 실시예 1: 디메톡시디메틸실란(1 중량%)을 이용한 리튬이차전지 제조

[0076] 디메톡시디메틸실란을 포함하는 전해액의 제조

[0077] 에틸렌 카보네이트(EC)와 에틸메틸 카보네이트(EMC)를 EC : EMC = 1 : 2의 중량비로 혼합한 비수성 유기용매 1 L에 리튬 헥사플루오로포스페이트(LiPF₆)를 1 M이 되도록 첨가하여 용해시킨 용액을 기본 전해액으로 하였다. 디메톡시디메틸실란과 HF 사이의 화학 반응성을 조사하기 위해, 상기 기본 전해액에 1000 ppm의 물을 첨가하여 실시간으로(in-situ) HF를 발생시켰다. 그리고, 디메톡시디메틸실란(Dimethoxydimethylsilane, Aldrich사)을

상기 수처리된 전해액에 상기 전해액의 중량을 기준으로 1.0 중량%가 되도록 첨가하고 24 시간 동안 교반하였다. 상기 디메톡시디메틸실란의 화학적 환경의 변화를 확인하기 위해 ^1H 핵자기공명 분광법(NMR, Bruker)으로 전해액을 분석하였다.

[0078] NCM계 양극활물질을 이용한 양극(NCM811)의 제조

[0079] 양극활물질로서 2 g의 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ (NCM811), 바인더로서 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVdF) 및 도전재로서 카본블랙(Super-P)을 90 : 5 : 5의 중량비로 혼합한 다음, 상기 혼합물을 5 mL N-메틸 피롤리돈(NMP, Aldrich)에 혼합 및 분산시켜 양극 슬러리를 제조하였다. 이 슬러리를 두께 20 μm 의 알루미늄 호일에 코팅한 후 진공 오븐에 넣고 120 $^{\circ}\text{C}$ 에서 12 시간 동안 건조하여 양극을 제조하였다.

[0080] 리튬 이차 전지의 제조

[0081] 그리고, 상기에서 제조된 양극과, 음극으로는 Li-금속, 분리막으로는 폴리에틸렌, 및 디메톡시디메틸실란이 첨가된 상기 전해액(EC:DMC(1:2)에 1M LiPF_6 포함)을 이용하여 리튬 이차 전지(Cell)를 제조하였다. 이때, 전극의 로딩량은 약 9.6 mg/cm^2 로 하였다.

[0082] 실시예 2: 디메톡시디메틸실란(0.05 중량%)을 이용한 리튬이차전지 제조

[0083] 실시예 1과 동일하게 제조하되, 디메톡시디메틸실란을 1 중량% 대신 0.05 중량%가 되도록 첨가하여 제조한 전해액을 이용하여 리튬이차전지를 제조하였다.

[0084] 실시예 3: 디메톡시디메틸실란(0.25 중량%)을 이용한 리튬이차전지 제조

[0085] 실시예 1과 동일하게 제조하되, 디메톡시디메틸실란을 1 중량% 대신 0.25 중량%가 되도록 첨가하여 제조한 전해액을 이용하여 리튬이차전지를 제조하였다.

[0086] 실시예 4: 디메톡시디메틸실란(0.5 중량%)을 이용한 리튬이차전지 제조

[0087] 실시예 1과 동일하게 제조하되, 디메톡시디메틸실란을 1 중량% 대신 0.5 중량%가 되도록 첨가하여 제조한 전해액을 이용하여 리튬이차전지를 제조하였다.

[0088] 실시예 5: 디메톡시디메틸실란(2 중량%)을 이용한 리튬이차전지 제조

[0089] 실시예 1과 동일하게 제조하되, 디메톡시디메틸실란을 1 중량% 대신 2 중량%가 되도록 첨가하여 제조한 전해액을 이용하여 리튬이차전지를 제조하였다.

[0090] 실시예 6: 디메톡시디메틸실란(4 중량%)을 이용한 리튬이차전지 제조

[0091] 실시예 1과 동일하게 제조하되, 디메톡시디메틸실란을 1 중량% 대신 4 중량%가 되도록 첨가하여 제조한 전해액을 이용하여 리튬이차전지를 제조하였다.

[0092] 실시예 7: 디메톡시디메틸실란(7 중량%)을 이용한 리튬이차전지 제조

[0093] 실시예 1과 동일하게 제조하되, 디메톡시디메틸실란을 1 중량% 대신 7 중량%가 되도록 첨가하여 제조한 전해액을 이용하여 리튬이차전지를 제조하였다.

[0094] 실시예 8: 디메톡시디메틸실란을 이용한 리튬이차전지 제조

[0095] 실시예 1과 동일하게 제조하되, 디메톡시디메틸실란 대신 디메톡시디메틸실란을 첨가하여 제조한 전해액을 이용

하여 리튬이차전지를 제조하였다.

[0096] 실시예 9: 디메톡시프로필실란을 이용한 리튬이차전지 제조

[0097] 실시예 1과 동일하게 제조하되, 디메톡시디메틸실란 대신 디메톡시프로필실란을 첨가하여 제조한 전해액을 이용하여 리튬이차전지를 제조하였다.

[0098] 실시예 10: LiBF_4 을 이용한 리튬이차전지 제조

[0099] 실시예 1과 동일하게 제조하되, 리튬염으로 LiPF_6 대신 LiBF_4 을 첨가하여 제조한 전해액을 이용하여 리튬이차전지를 제조하였다.

[0100] 실시예 11: 1.8 M의 LiPF_6 을 이용한 리튬이차전지 제조

[0101] 실시예 1과 동일하게 제조하되, LiPF_6 을 1 M 대신 1.8 M이 되도록 첨가하여 제조한 전해액을 이용하여 리튬이차전지를 제조하였다.

[0102] 비교예 1: 디메톡시디메틸실란을 포함하지 않는 리튬이차전지 제조

[0103] 실시예 1과 동일하게 제조하되, 디메톡시디메틸실란을 첨가하지 않고 제조한 전해액을 이용하여 리튬이차전지를 제조하였다.

[0104] 비교예 2: 양극활물질로 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 를 포함하는 리튬이차전지 제조

[0105] 실시예 1과 동일하게 제조하되, 상기 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ (NCM811) 대신 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ (NCM532)를 양극 활물질로 첨가하여 리튬이차전지를 제조하였다.

[0106] 하기 표 1에 상기 실시예 1 내지 11 및 비교예 1 내지 2의 구성을 간단히 정리하여 나타내었다.

표 1

[0107]

구분	양극활물질	전해액 첨가제(합량)		리튬염(합량)	
실시예 1	NCM811	디메톡시디메틸실란	1 중량%	LiPF_6	1 M
실시예 2	NCM811	디메톡시디메틸실란	0.05 중량%	LiPF_6	1 M
실시예 3	NCM811	디메톡시디메틸실란	0.25 중량%	LiPF_6	1 M
실시예 4	NCM811	디메톡시디메틸실란	0.5 중량%	LiPF_6	1 M
실시예 5	NCM811	디메톡시디메틸실란	2 중량%	LiPF_6	1 M
실시예 6	NCM811	디메톡시디메틸실란	4 중량%	LiPF_6	1 M
실시예 7	NCM811	디메톡시디메틸실란	7 중량%	LiPF_6	1 M
실시예 8	NCM811	디메톡시디메틸실란	1 중량%	LiPF_6	1 M
실시예 9	NCM811	디메톡시프로필실란	1 중량%	LiPF_6	1 M
실시예 10	NCM811	디메톡시디메틸실란	1 중량%	LiBF_4	1 M
실시예 11	NCM811	디메톡시디메틸실란	1 중량%	LiPF_6	1.8 M
비교예 1	NCM811	-	-	LiPF_6	1 M

비교예 2	NCM532	디메톡시디메틸실란	1 중량%	LiPF ₆	1 M
-------	--------	-----------	-------	-------------------	-----

[0108] 실험예

[0109] 전지의 전기화학적 성능 평가

[0110] 상기 전지의 전기화학적 성능은 0.1 C로 2 사이클(형성 단계) 및 1.0 C로 100 사이클을 진행하여 측정하였으며, 충방전 사이클러(LANHE CT2001A, 중국)를 이용하여 3.0 - 4.3V(vs Li/Li⁺)의 전압영역에서 평가하였다.

[0111] 사이클링이 완료된 후, 전지를 글러브 박스에서 분해하고 사이클링된 NCM811 전극을 회수하여 EMC로 신속하게 세척하였다. 그리고, 상기 세척된 NCM811 전극의 표면 형태를 주사형 전자현미경(FE-SEM / EDS-7800F, JEOL)으로 분석하였으며, 표면의 화학적 상태를 X 선 광전자분광법(XPS, Thermo-Scientific)으로 특성화하였다. 또한, 용해된 Ni의 정량적 분석을 위해, 회수된 Li 음극을 유도결합 플라즈마 질량분석기(ICP-MS, Bruker)로 분석하였다.

[0112] 실험예 1: NMR 분광법에 의한 분석

[0113] HF 제거 반응에 대한 디메톡시디메틸실란의 영향을 조사하기 위해, 1000 ppm의 물을 첨가하여 수처리된 전해액(화학 반응으로 HF의 in-situ 생성을 가능하게 함)에 디메톡시디메틸실란을 첨가하고, 생성된 용액을 ¹H NMR 분광법으로 분석 하였다(도 2 참조).

[0114] 원래의 디메톡시디메틸실란은 메톡시기(O-CH₃)에서의 3.51ppm 및 Si에 부착된 메틸기(Si-CH₃)에서의 0.20ppm, 2개의 고유 ¹H 피크를 나타냈다(도 2a 참조). 그러나, 디메톡시디메틸실란을 상기 수처리 된 전해액에 첨가한 후에는 이 두 피크가 사라졌다. 상기 3.51과 0.20ppm에서의 피크가 사라진 것은, 디메톡시디메틸실란이 전해액에 있는 HF 종을 만날 때 O-CH₃와 Si-CH₃의 국부적 구조의 화학적 환경의 변화때문인 것으로 볼 수 있다. 또한, 3.40 ppm에서 관찰된 ¹H 피크는 순수한 메탄올(CH₃OH)의 ¹H NMR 스펙트럼과 매우 일치한다. 이는 HF 제거 반응이 주로 O-CH₃에서 일어나며, 전해액에서 메탄올을 부산물로 제공함을 나타낸다(도 2b 참조). 상기 0.20ppm에서 관찰된 다른 새로운 ¹H 피크는, 디메틸실란디올(Si(OH)₂(CH₃)₂)과 관련된 것으로 추정된다. 상기 디메틸실란디올(Si(OH)₂(CH₃)₂)은 HF 제거 반응이 완료된 후 생성되는 상기 부산물(메탄올)에 대응하는 가수분해 반응에 의해 디플루오로디메틸실란(SiF₂(CH₃)₂)으로부터 생성될 수 있다. 결과적으로, 디메톡시디메틸실란은 화학적 제거 반응(chemical scavenging reaction)에 의해 HF 종을 제거할 수 있다.

[0116] 실험예 2: 수처리하지 않은 전해액을 이용한 전지의 쿨롱 효율 및 용량 유지율 평가

[0117] 전기 화학적 성능과 관련한 디메톡시디메틸실란의 HF 제거 효과(scavenging effect)를 조사하기 위해, NCM811 또는 NCM532 양극을 사용하여 반쪽전지 시험을 진행하였다. 상기에서 제조된 NCM811 또는 NCM532 양극과, 음극으로는 Li-금속, 분리막으로는 폴리에틸렌, 및 디메톡시디메틸실란이 첨가된 상기 전해액(EC:DMC(1:2)에 1M LiPF₆ 포함)을 이용하여 리튬 이차 전지(Cell)를 제조하였다. 상기 제조된 리튬 이차 전지를 이용하여 전기 화학적 성능 평가 시험을 진행한 결과, 실시예 및 비교예에 따른 리튬 이차 전지는 모두 약 90 % 이상의 초기 쿨롱 효율로 비슷한 전위 곡선을 나타내는 것을 확인하였다. 이것은 전해액에 본 발명에 따른 알콕시 실란 화합물을 첨가하는 것이 점도 및 이온 전도성과 같은 물리화학적 성질에 영향을 주지 않는다는 것을 의미한다.

[0118] 또한, 상기 전지들의 동일한 쿨롱 효율은, 디메톡시디메틸실란이 충전 환경에서 전기화학적 활성이 없다는 것을 의미하고, 이는 양극의 표면에서 양극-전해질 CEI를 만드는 데 참여하지 않음을 나타낸다.

[0119] 사이클링 거동에서, 실시예 및 비교예의 모든 전지는 양호한 사이클 특성(cycling retention)을 나타내었고, 특히 1.0 % 디메톡시디메틸실란-포함 전해액으로 사이클링된 전지(실시예 1)는 95.3 %의 가장 높은 용량 유지율을 나타내었으며, 다른 전지들도 100 사이클 후에 90.0 % 이상의 용량 유지율을 나타내었다. 상기의 실험결과를 하

기 표 2에 정리하여 나타내었다.

표 2

[0121]

구분	1 st 비용량값(mAh/g)	100 회째의 용량유지율(%)
실시예 1	181.3	95.3
실시예 2	183.1	92.9
실시예 3	180.4	94.7
실시예 4	181.7	93.5
실시예 5	182.2	94.8
실시예 6	181.5	93.7
실시예 7	181.4	93.2
실시예 8	180.5	92.8
실시예 9	180.6	92.9
실시예 10	181.2	93.6
실시예 11	181.3	93.1
비교예 1	182.4	90.9
비교예 2	180.3	91.8

[0122]

실험예 3: 수처리한 전해액을 이용한 전지의 쿨롱 효율, 비용량 및 용량 유지율 평가

[0123]

HF 제거에 대한 디메톡시디메틸실란의 효과를 보다 명확히 하기 위해, HF이 실시간(in situ)으로 생성되도록 1000 ppm의 물을 첨가한 전해액을 이용하여 전지를 제조한 후, 상기 전지의 전기화학적 성능을 평가하였다.

[0124]

이 경우, 상기 전지의 전기화학적 거동은 본 발명에 따른 전해액 첨가제의 포함 여부에 따라 매우 달라지는 것을 확인하였다. 초기 사이클에서 본 발명에 따른 첨가제가 없는 전해액으로 사이클링된 전지는 전위 곡선에서 훨씬 더 큰 분극을 보였다.

[0125]

한편, 본 발명에 따른 첨가제가 없는 전해액을 사용한 전지의 초기 쿨롱 효율은 83.8 %에 불과했다. 사이클 수가 증가함에 따라 사이클 성능에 상당한 차이가 나타났다. 본 발명에 따른 첨가제가 없는 전해액으로 사이클링된 전지는 낮은 쿨롱 효율뿐 아니라 낮은 초기 방전 비용량(142.4 mAhg^{-1})을 보였다. 반면에, 본 발명에 따른 첨가제 함유 전해질로 사이클링된 전지는 상대적으로 높은 비용량을 나타내었고, 물을 함유하지 않은 전해액으로 사이클링된 전지와 유사한 방전 비용량을 나타내었다(하기 표 3 참고).

[0127]

또한, 본 발명에 따른 첨가제가 없이 사이클링된 전지는 100 사이클 후에 54.1 %의 용량 유지율만을 나타내었지만, 디메톡시디메틸실란을 포함하여 사이클링된 전지의 대부분은 향상된 용량 유지율을 나타냈다. 이러한 결과는 HF를 제거하는 첨가제의 사용이 Ni-rich NCM계 화합물을 양극활물질로 포함하는 전지의 전기화학적 성능을 향상시키는 효과적인 방법임을 나타낸다. 상기의 실험결과를 하기 표 3에 정리하여 나타내었다.

표 3

[0128]

구분	1 st 비용량값(mAh/g)	100 회째의 용량유지율(%)
실시예 1	172.0	75.5
실시예 2	174.0	56.9
실시예 3	175.4	69.5
실시예 4	175.0	69.1
실시예 5	175.5	68.7
실시예 6	171.4	67.2
실시예 7	170.6	66.3
실시예 8	169.5	66.8
실시예 9	168.2	65.6
실시예 10	170.4	68.2

실시예 11	168.1	66.1
비교예 1	142.4	54.1
비교예 2	148.3	56.2

[0130] 실험예 4: 전해액 첨가제(디메톡시디메틸실란)의 유무에 따른 전극의 표면 상태 비교

[0131] 또한, 상기 사이클링된 NCM811 양극의 표면 상태는 전기화학적 성능에 대한 디메톡시디메틸실란의 유효성(effectiveness)을 나타낸다. 디메톡시디메틸실란이 없는 전해액을 이용하여 사이클링된 NCM811 양극(비교예 1)의 표면은 상기 전해액의 화학적/전기화학적 분해로 인한 두꺼운 층들로 덮여있다(도 3a 참조). 반면, 디메톡시디메틸실란 함유 전해액을 이용하여 사이클링된 NCM811 양극(실시예 1)의 표면 형태는 디메톡시디메틸실란 없이 사이클링된 것과 비교하여 비교적 깨끗하고 균일하다(도 3b 참조).

[0132] 실험예 5: 전해액 첨가제(디메톡시디메틸실란)의 유무에 따른 XPS 분석 결과

[0133] 이 전지들에 대한 XPS 분석결과는 상기 사이클링된 NCM811 전극의 표면 상태를 설명하기 위해 유익한 분광학적 결과를 제공한다(도 4). 도 4a에서, PVDF 바인더(291.0eV)에 대한 -C-F 피크는 디메톡시디메틸실란 첨가제로 조 절된 NCM811 양극(실시예 1)에서 디메톡시디메틸실란 없이 사이클링된 것(비교예 1)보다 높았다. 이것은 디메톡시디메틸실란으로 사이클링된 전지에서 전해액의 HF 농도에 비례하는 전해액 분해가 억제된다는 것을 의미한다. 일단 HF가 전해액의 전기화학적 분해에 의해 생성되면, HF는 산성 촉매로서 작용하여 용매 성분을 보다 친전자 성으로 만든다.

[0134] 즉, 디메톡시디메틸실란의 사용은 전해액의 전기분해에 의해 생성된다. 화학적 소거 반응에 의해 전지 내의 HF 농도를 감소시켜 전해액의 화학적 분해를 방지함으로써 NCM811 양극의 계면 안정성을 향상시킬 수 있다.

[0135] 도 4b의 XPS spectroscopic evidence는 비슷한 결과를 나타냈다: PVDF 피크(688.5eV)는 도 4a(C1S 스펙트럼)와 일치하는 결과로 디메톡시디메틸실란 없이 사이클링된 것(비교예 1)보다 디메톡시디메틸실란으로 사이클링된 NCM811 양극(실시예 1)에서 더 높다.

[0136] 또한 도 4c는 실시예 및 비교예의 전지를 P2p 분석한 결과로서, 상기 분석 결과를 보면 비교예 1의 전지(BARE-100)에서 분석된 LiPFy(137.1eV) 및 LiPOyFz(134.5eV) 등의 리튬 염의 분해 정도에 비해 실시예 1의 전지(DODSi-100)에서의 리튬 염의 분해 정도가 더 낮은 것으로 확인되었다. 이러한 결과는 디메톡시디메틸실란이 전지의 잔여 HF를 효과적으로 제거하여 NCM811 양극의 표면 안정성을 향상시키는 것을 나타낸다.

[0138] 실험예 6: 음극 표면상의 전이금속 성분의 양 측정(전극의 계면 안정성)

[0139] 디메톡시디메틸실란의 효과는 음극 표면에서 흡수된 전이금속 성분을 정량화함으로써 확인할 수 있다(도 5 참조). 양극에서의 전이금속의 용해도는 전해질 내의 HF 농도에 의존하며, 이러한 분석은 디메톡시디메틸실란의 HF 제거 효과를 설명하는 정보를 제공한다. 디메톡시디메틸실란이 없는 전해액으로 사이클링된 Li 금속 음극에서, 493.8ppm의 Ni의 상당한 용해가 있었다. 이것은 디메톡시디메틸실란이 없는 전해액에 HF 제거제가 없어 NCM811 양극활물질에서 Ni의 용해가 급속히 가속되기 때문인 것으로 추정된다. 반면에, 디메톡시디메틸실란을 함유한 전해액으로 사이클링된 Li 음극 표면상의 전이금속 성분(Ni)의 양은 현저하게 감소되는 것을 확인하였다. 이것은 디메톡시디메틸실란이 전지에서 HF 종을 제거하기 위해 쉽게 희생됨으로써 음극 및 양극 모두의 계면 안정성을 향상시킨다는 것을 의미한다.

[0140] 실험예 7: 전해액 첨가제의 HF 제거 기작

[0141] 상기의 실험결과들을 바탕으로, 전지에서 본 발명에 따른 전해액 첨가제의 작동 메커니즘을 설명할 수 있다(도 6). 본 발명에 따른 전해액 첨가제가 없는 경우, HF가 전지 내 화학 반응에 의해 전이금속 성분을 지속적으로 부식시켜 음극 및 양극의 비가역적 분해를 가속화함으로써 사이클 성능의 급속한 저하를 초래한다. 만약 전해액에 본 발명에 따른 첨가제를 첨가하면 양극 활물질뿐만 아니라 음극을 보호하면서 화학 반응으로 전지 내의 HF 종을 제거 할 수 있다.

[0142] **결론**

[0143] HF는 전지 조립 단계에서 수분 함량이 잘 제어되더라도 장기 사이클링 동안 전해액의 전기화학적 분해에 의해 생성될 수 있다. 이는 화학식 2로 표시되는 화합물의 사용이 전해질 분해 반응에 대한 표면 안정성이 취약한 Ni-리치 양극의 안정된 장기간 사이클링 성능을 보장하는 효율적인 접근 방법임을 의미한다.

[0144] 화학식 2로 표시되는 화합물에 포함된 실릴 작용기가 Ni-리치 양극의 표면 안정성을 향상시키는 것으로 제안되었다. ex-situ NMR 분석 결과는 Si와 F⁻ 및 O와 H⁺와의 화학 반응 때문에 상기 화합물이 화학적 소거 반응을 통해 전해액에서 HF를 효과적으로 제거한다는 것을 보여준다.

[0145] 특히, Ni-리치 양극활물질과 디메톡시디메틸실란을 함께 사용하는 모든 전지는 85 % 이상의 비용량 유지율을 나타내었으며, 기능성 첨가제로서 디메톡시디메틸실란의 사용이 전기화학적 성능을 손상시키지 않는다는 것을 확인하였다.

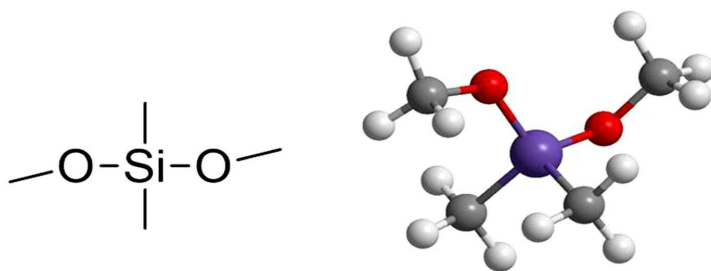
[0146] 실시간(in-situ) HF 발생 환경에서, 화학식 2로 표시되는 화합물을 사용하는 전지는 상기 화합물이 없는 전해액으로 사이클링된 전지보다 더 높은 비용량을 나타낸다. ICP-MS 측정 결과는 상기 화합물이 선택적 HF 제거 반응에 의해 HF 부식에 대해 NCM811 양극을 효과적으로 보호하며, 양극뿐만 아니라 음극의 표면 안정성을 향상시킨다는 것을 나타낸다.

[0147] 위에서 기재한 구현에 외에도, 본 발명이 속하는 기술분야의 당업자라면 본 발명의 출원 당시의 기술 상식 및 본 명세서의 기재 내용에 기초하여, 본 발명이 그 기술적 사상이나 필수적 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 점은 자명하다.

[0148] 본 발명의 범위는 상기의 상세한 설명보다는 후술할 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 등가개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

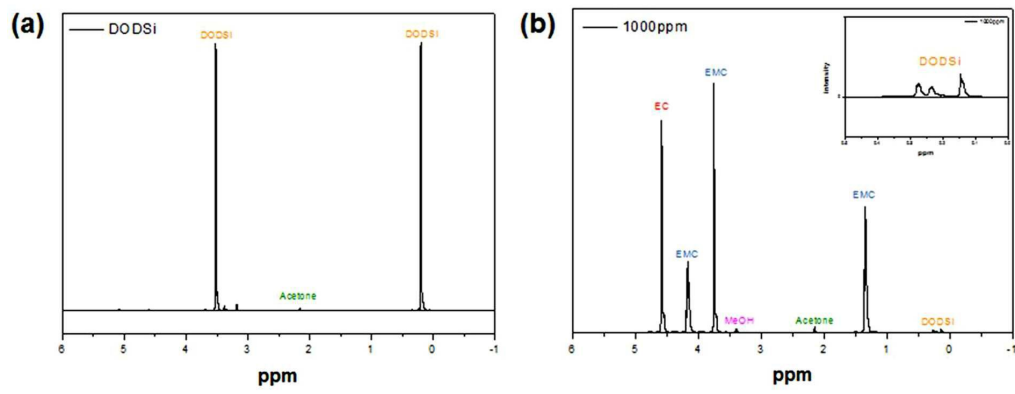
도면

도면1

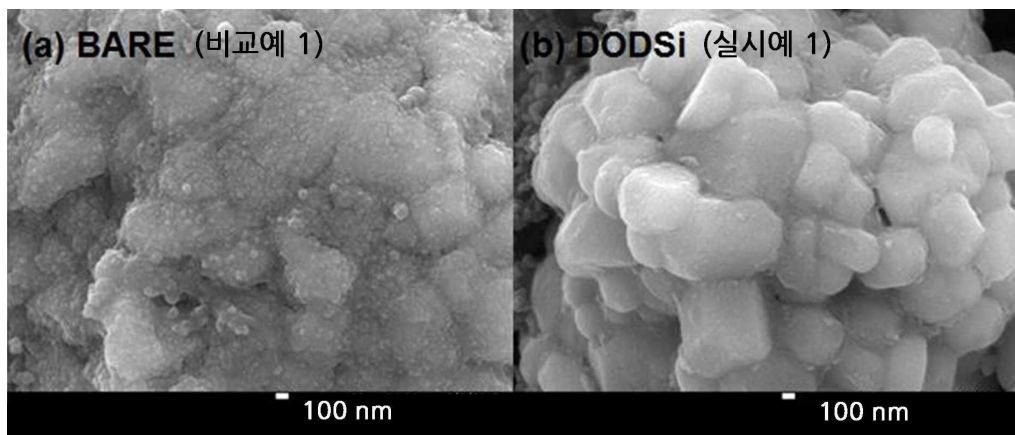


DODSi
dimethoxydimethylsilane

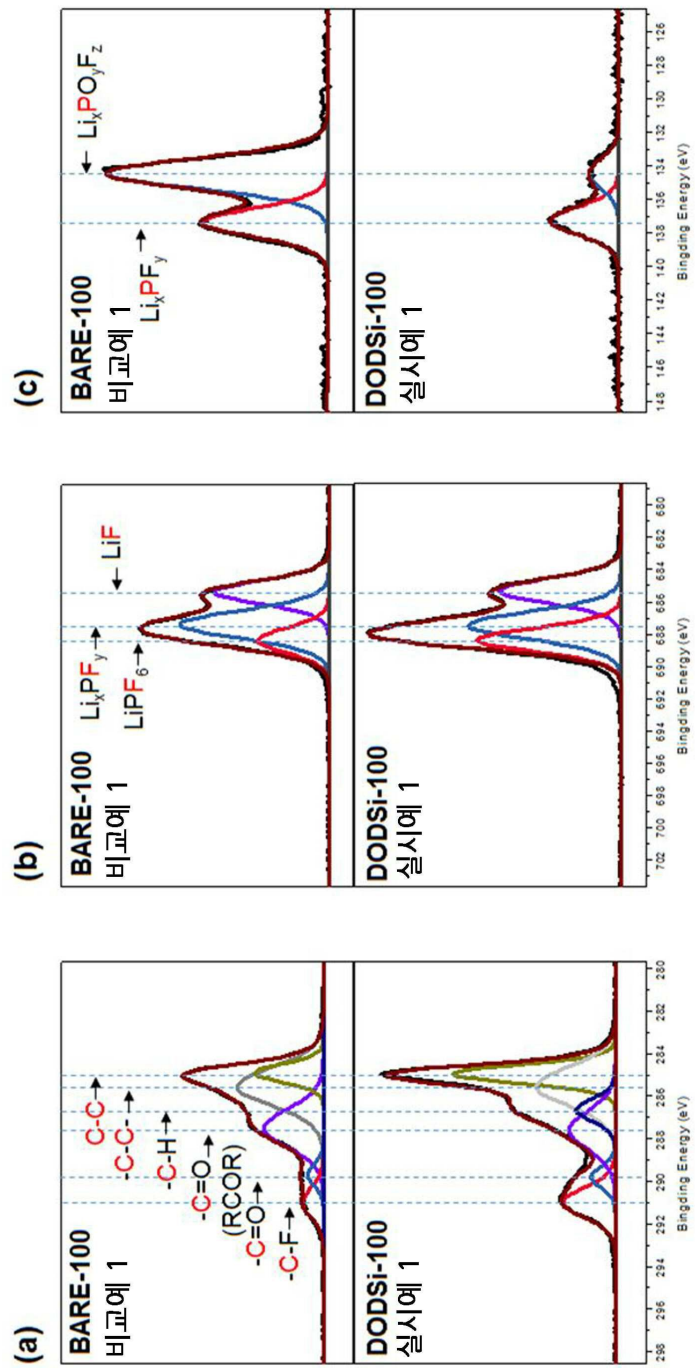
도면2



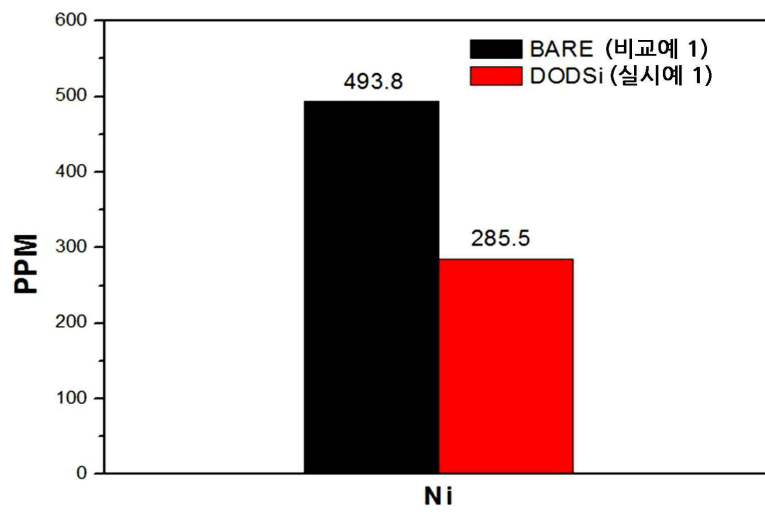
도면3



도면4



도면5



도면6

