



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0090213
(43) 공개일자 2023년06월21일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 10/0567 (2010.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 10/52 (2021.01) H01M 4/02 (2006.01)
H01M 4/505 (2010.01) H01M 4/525 (2010.01)
- (52) CPC특허분류
H01M 10/0567 (2013.01)
H01M 10/052 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2022-0057815
(22) 출원일자 2022년05월11일
심사청구일자 2022년05월11일
- (30) 우선권주장
1020210178687 2021년12월14일 대한민국(KR)
- (71) 출원인
울산과학기술원
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
한국과학기술원
대전광역시 유성구 대학로 291(구성동)
- (72) 발명자
최남순
대전광역시 유성구 대학로 291(구성동)
문현규
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
송채은
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
- (74) 대리인
특허법인 무한

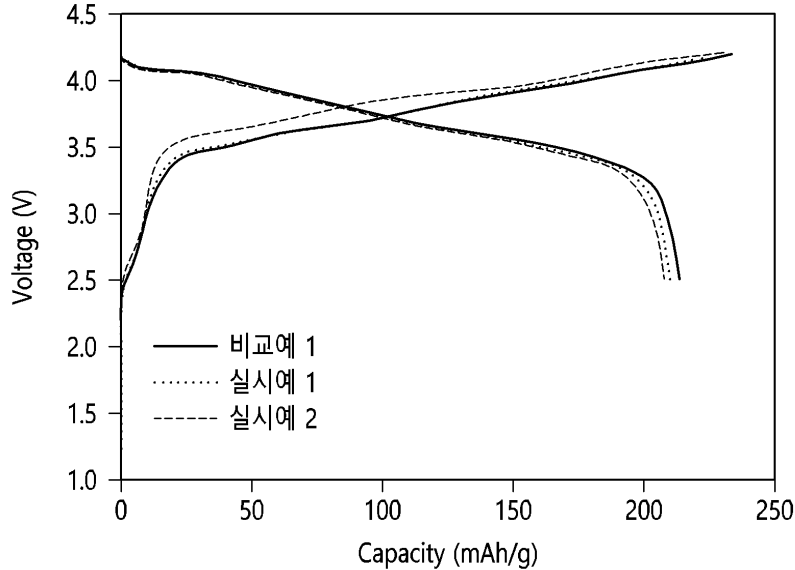
전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 리튬 이차전지용 전해액 및 이를 포함하는 리튬 이차전지

(57) 요약

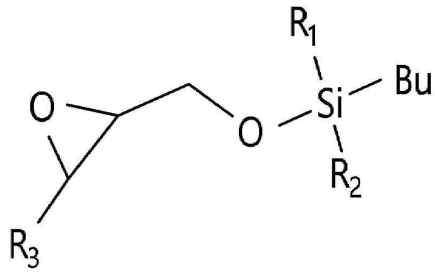
본 발명은 리튬 이차전지용 전해액 및 이를 포함하는 리튬 이차전지에 관한 것으로서, 본 발명의 일 실시예에 따
(뒷면에 계속)

대표도 - 도1



른 리튬 이차전지용 전해액은, 리튬 염, 유기용매 및 하기 화학식 1로 표현되는 첨가제를 포함할 수 있다.

[화학식 1]



(52) CPC특허분류

H01M 10/52 (2013.01)

H01M 4/505 (2013.01)

H01M 4/525 (2013.01)

H01M 2004/028 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1415173217

과제번호 20011928

부처명 산업통상자원부

과제관리(전문)기관명 한국산업기술평가관리원

연구사업명 전기차고출력배터리및충전시스템기술개발(R&D)

연구과제명 고율충전 구현이 가능한 전기차용 고에너지밀도 리튬이온전지 기술 개발

기 여 율 1/1

과제수행기관명 (주)엘지에너지솔루션

연구기간 2021.01.01 ~ 2021.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

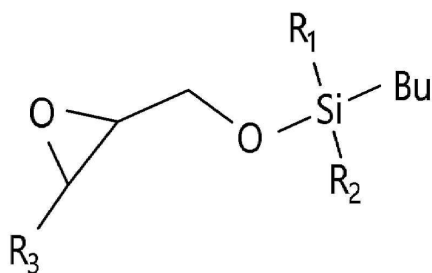
리튬 염;

유기용매; 및

하기 화학식 1로 표현되는 부틸실릴 글리시딜 에테르계 첨가제;를 포함하는,

리튬 이차전지용 전해액;

[화학식 1]



(R_1 , R_2 , R_3 은, 각각, C_1 - C_6 알킬기, 페닐기, 카복실기, 불화 C_1 - C_6 알킬기, 불화 페닐기 또는 수소 원자 중 어느 하나에 해당한다).

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 리튬 염은, CF_3SO_3Li , CH_3SO_3Li , $LiAlCl_4$, $LiAsF_6$, $LiB_{10}Cl_{10}$, $LiBF_4$, $LiBOB$, $LiBr$, $LiCF_3CO_2$, $LiCF_3SO_3$, $LiCl$, $LiClO_4$, $LiDFBP$, $LiDFOB$, $LiFOB$, LiI , $LiPO_2F_2$, $LiSbF_6$, $LiSCN$, $LiSO_3CF_3$, $LiTFOP$, $LiTFSI$, $LiAsF_6$, $LiC(CF_3SO_2)_3$, $LiFSI$ 및 $LiPF_6$ 으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나를 포함하는 것인,

리튬 이차전지용 전해액.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 리튬 염의 농도는, 0.1 M 내지 3.0 M인 것인,

리튬 이차전지용 전해액.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 유기용매는, 카보네이트계 용매, 에스테르계 용매, 에테르계 용매 및 케톤계 용매로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나를 포함하는 것인,

리튬 이차전지용 전해액.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 첨가제의 함량은, 0.01 중량% 내지 10 중량%인 것인,

리튬 이차전지용 전해액.

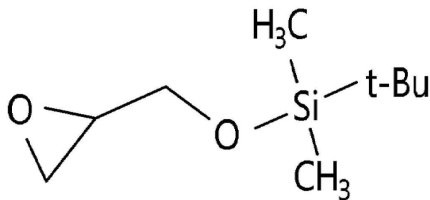
청구항 6

제1항에 있어서,

상기 첨가제는, 하기 화학식 3으로 표현되는 화합물을 포함하는 것인,

리튬 이차전지용 전해액:

[화학식 3]



청구항 7

니켈 금속을 포함하는 양극;

탄소계 활물질 및 실리콘계 활물질 중 적어도 하나의 음극 활물질을 포함하는, 음극;

분리막; 및

리튬 이차전지용 전해액;을 포함하고,

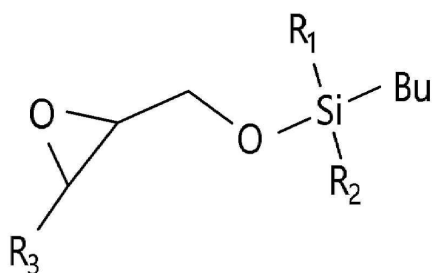
상기 리튬 이차전지용 전해액은,

리튬 염,

유기용매 및

하기 화학식 1로 표현되는 부틸실릴 글리시딜 에테르계 첨가제를 포함하는 것인, 리튬 이차전지:

[화학식 1]



(R₁, R₂, R₃은, 각각, C₁-C₆ 알킬기, 페닐기, 카복실기, 불화 C₁-C₆ 알킬기, 불화 페닐기 또는 수소 원자 중 어느 하나에 해당한다).

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 음극은, 100 μm 이하의 두께로 형성되는 것인,

리튬 이차전지.

청구항 9

제7항의 리튬 이차전지를 포함하고,

휴대용 전자기기, 이동 유닛, 전력 기기 및 에너지 저장장치로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나의, 디바이스.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 리튬 이차전지용 전해액 및 이를 포함하는 리튬 이차전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 리튬 이차전지는 최초로 개발된 반복적 충방전이 가능한 이차전지로서, 리튬 이온이 양극과 음극 사이를 이동하며 충방전이 가능한 것이 특징이다. 리튬 이차전지는 에너지 밀도가 높고 기억 효과가 없으며, 사용하지 않을 때에도 자가방전이 일어나는 정도가 작기 때문에 시중의 휴대용 전자 기기들에 많이 사용되고 있다. 이 외에도 에너지 밀도가 높은 특성을 이용하여 방산업이나 자동화 시스템, 그리고 항공산업 분야에서도 점점 그 사용 빈도가 증가하는 추세이다.

[0003] 리튬 이차전지의 양극은 전지의 용량 및 작동전압을 결정하는 중요한 요소로서, 리튬코발트산화물(lithium cobalt oxide)과 같은 산화물, 인산철리튬(lithium iron phosphate, LiFePO₄)과 같은 폴리음이온, 리튬 망간 산화물, 스피넬 등이 사용될 수 있다.

[0004] 최근에는 니켈의 함량이 높은 하이니켈(Ni-rich) 양극재로서 NCM(LiNi_xCo_yMn_zO₂, x+y+z=1, x $\geq$ 0.5), NCA(LiNi_xCo_yAl_zO₂, x+y+z=1, x $\geq$ 0.5)과 같은 양극재가 이용되는데, 하이니켈 양극재의 경우 리튬코발트산화물과 비교하여 높은 에너지 밀도를 가진다는 특징이 있다.

[0005] 그러나 니켈 함량이 높은 하이니켈 양극의 경우 사용 중 전이금속이 용출되어 전해액이 분해되는 문제점이 발생할 수 있다. 이러한 반응은 고온 또는 전해액 내 리튬 염과 수분이 반응하여 형성되는 HF에 의해 가속화될 수 있고, HF와 양극재의 반응에 의해 비가역적으로 전이금속이 용출됨에 따라 하이니켈 양극 표면에 Ni⁴⁺ 이온이 형성되어 전해액의 분해 반응을 더욱 촉진하고, 음극 표면의 고체 전해질 중간상 층(solid electrolyte interphase layer, SEI layer)까지 파괴하여 성능 열화를 초래할 수 있다.

[0006] 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

[0007] 하이니켈 양극재는 NCM(LiNi_xCo_yMn_zO₂, x+y+z=1, x $\geq$ 0.5), NCA(LiNi_xCo_yAl_zO₂, x+y+z=1, x $\geq$ 0.5),

NCMA(LiNi_wCo_xMn_yAl_zO₂, x+y+z+w=1, x≥0.5)과 같은 니켈이 풍부한 양극재를 포함할 수 있다. 하이니켈 양극재가 로딩된 하이니켈 양극의 경우 고전압에서 전이금속이 용출될 수 있고, 이는 고온 조건 하에서, 또는 리튬 염과 배터리 내의 수분이 반응하여 형성되는 HF와 양극의 반응에 의해 가속화될 수 있다. 특히 HF와 양극의 반응에 의해 전이금속이 용출됨에 따라 양극 표면의 활성 Ni⁴⁺ 이온이 형성되며 전해액의 분해 반응을 더욱 촉진하게 되고, 음극 표면의 고체 전해질 중간상 층(solid electrolyte interphase layer, SEI layer)까지 파괴하여 성능 열화를 초래할 수 있다.

[0008] 또한, Ni⁴⁺ 이온의 환원에 의해 생성되는 Ni²⁺ 이온의 경우 양극의 리튬 층으로 이동하여 양이온 혼합(cation mixing) 반응을 유발하여 양극의 구조적 불안정을 야기할 수 있다.

[0009] 하이니켈 양극은 니켈 이온의 환원 반응의 전하 균형을 맞추기 위해 리튬 이온이 이산화탄소 및 물과 반응하여 양극 표면에 잔류 리튬(예: Li₂CO₃, LiOH)을 형성할 수 있다. 잔류 리튬은 리튬 염의 분해를 촉진하고, HF와 반응하며 전지 내에 가스(예: CO₂, POF₃)를 발생시킬 수 있다.

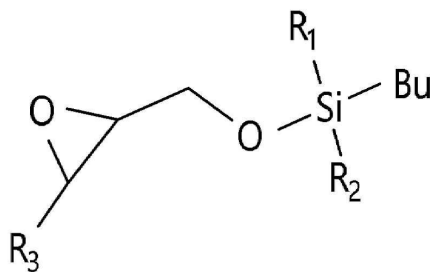
[0010] 상술한 문제를 해결하기 위해 본 발명에 따른 리튬 이차전지를 위한 리튬 이차전지용 전해액을 제공하고자 한다. 본 발명에 따른 리튬 이차전지용 전해액은, 하이니켈 양극을 사용하는 리튬 이차전지에 보다 적합한 것일 수 있고, 구체적으로, 전해액 내에 첨가되는 첨가제를 통해 전지 성능의 열화를 야기하는 HF를 제거하고자 한다.

[0011] 그러나, 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 해당 기술분야의 통상의 지식을 가진 자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0012] 본 발명의 일 측면에 따른 리튬 이차전지용 전해액은, 리튬 염, 유기용매 및 하기 화학식 1로 표현되는 부틸실릴 글리시딜 에테르계 첨가제를 포함할 수 있다.

[0013] [화학식 1]



[0014]

[0015] (R₁, R₂, R₃은, 각각, C₁-C₆ 알킬기, 페닐기, 카복실기, 불화 C₁-C₆ 알킬기, 불화 페닐기 또는 수소 원자 중 어느 하나에 해당한다.)

[0016] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 리튬 염은, CF₃SO₃Li, CH₃SO₃Li, LiAlCl₄, LiAsF₆, LiB₁₀Cl₁₀, LiBF₄, LiBOB, LiBr, LiCF₃CO₂, LiCF₃SO₃, LiCl, LiClO₄, LiDFBP, LiDFOB, LiFOB, LiI, LiPO₂F₂, LiSbF₆, LiSCN, LiSO₃CF₃, LiTFOP, LiTFSI, LiAsF₆, LiC(CF₃SO₂)₃, LiFSI 및 LiPF₆으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나를 포함할 수 있다.

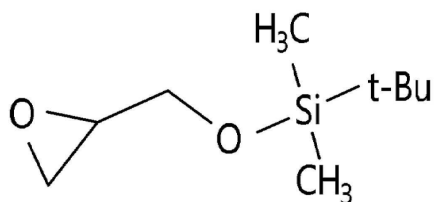
[0017] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 리튬 염의 농도는, 0.1 M 내지 3.0 M일 수 있다.

[0018] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 유기용매는, 카보네이트계 용매, 에스테르계 용매, 에테르계 용매 및 케톤계 용매로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나를 포함할 수 있다.

[0019] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 첨가제의 함량은, 0.01 중량% 내지 10 중량%일 수 있다.

[0020] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 첨가제는, 하기 화학식 3으로 표현되는 화합물을 포함할 수 있다.

[0021] [화학식 3]

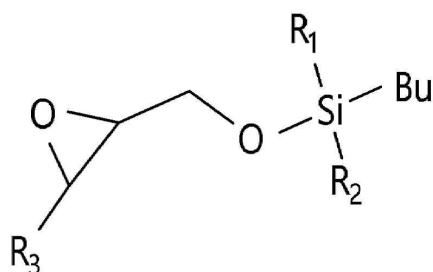


[0022]

[0023] 본 발명의 일 측면에 따른 리튬 이차전지는, 니켈 금속을 포함하는 양극, 탄소계 활물질 및 실리콘계 활물질 중 적어도 하나의 음극 활물질을 포함하는, 음극, 분리막 및 리튬 이차전지용 전해액을 포함할 수 있다.

[0024] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 리튬 이차전지용 전해액은, 리튬 염, 유기용매 및 하기 화학식 1로 표현되는 부틸실릴 글리시딜 에테르계 첨가제를 포함할 수 있다.

[0025] [화학식 1]



[0026]

[0027] (R_1 , R_2 , R_3 은, 각각, C_1 - C_6 알킬기, 페닐기, 카복실기, 불화 C_1 - C_6 알킬기, 불화 페닐기 또는 수소 원자 중 어느 하나에 해당한다).

[0028] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 음극은, 100 μm 이하의 두께로 형성될 수 있다.

[0029] 본 발명의 일 측면에 따른 디바이스는, 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차전지를 포함하고, 휴대용 전자 기기, 이동 유닛, 전력 기기 및 에너지 저장장치로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나일 수 있다.

발명의 효과

[0030] 본 발명에 따른 리튬 이차전지를 위한 리튬 이차전지용 전해액을 제공할 수 있다. 본 발명에 따른 리튬 이차전지용 전해액은, 하이니켈 양극을 사용하는 리튬 이차전지에 보다 적합한 것으로서, 구체적으로, 전해액 내에 첨가되는 첨가제를 통해 전지 성능의 열화를 야기하는 HF를 제거할 수 있다.

[0031] 또한, 본 발명에 따른 리튬 이차전지용 전해액은, HF로 인해 발생하는 양극의 구조 변화(예: 양이온 혼합(cation mixing) 현상) 및 전이금속 용출을 억제할 수 있다. 특히, 본 발명에 따른 리튬 이차전지용 전해액의 첨가제는, HF와 반응하여 끓는점이 높은 불화물을 형성할 수 있고, 전지 내 가스 발생을 억제하며, 양극 표면에 안정적인 피막을 형성하여 고율 충전 성능을 향상시키고, CO_2 와 같은 가스를 효과적으로 제거할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0032] 도 1은 본 발명의 실시예 및 비교예에 따른 전해액 조성 별 셀 초기 충방전 효율을 평가한 실험 결과를 나타낸 그래프이다.

도 2 및 도 3은 본 발명의 실시예 및 비교예에 따른 전해액 조성별 고율 충전 상온수명을 평가한 실험 결과를 나타낸 그래프이다.

도 4는 본 발명의 실시예 및 비교예 전해액의 구성 별 HOMO, LUMO 에너지 준위를 비교한 그래프이다.

도 5는 본 발명의 실시예 및 비교예에 따른 전해액 조성별 양극 피막 성분을 파악하기 위한 XPS 분석 결과이다.

도 6은 본 발명의 실시예 및 비교예에 따른 전해액 조성별 HF 제거능을 파악하기 위한 NMR분석 결과를 나타낸 그래프이다.

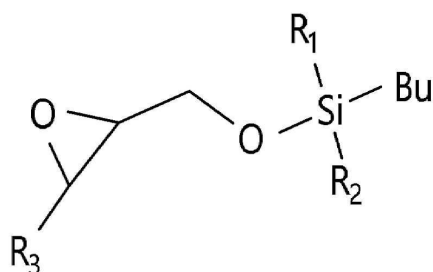
도 7은 본 발명의 실시예 및 비교예에 따른 전이금속 용출량을 파악하기 위한 ICP-MS 분석 결과를 나타낸 그래프이다.

도 8은 본 발명의 실시예 및 비교예에 따른 전해액 조성별 CO₂ 가스 제거능을 파악하기 위한 파우치형 전지의 팽창 정도 결과를 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

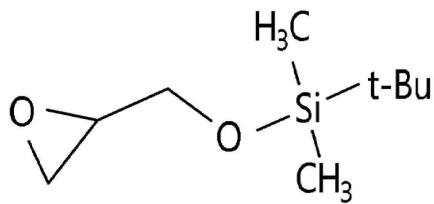
- [0033] 이하에서, 첨부된 도면을 참조하여 실시예들을 상세하게 설명한다. 그러나, 실시예들에는 다양한 변경이 가해질 수 있어서 특허출원의 권리 범위가 이러한 실시예들에 의해 제한되거나 한정되는 것은 아니다. 실시예들에 대한 모든 변경, 균등물 내지 대체물이 권리 범위에 포함되는 것으로 이해되어야 한다.
- [0034] 실시예에서 사용한 용어는 단지 설명을 목적으로 사용된 것으로, 한정하려는 의도로 해석되어서는 안된다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 명세서에서, "포함하다" 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.
- [0035] 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.
- [0036] 또한, 첨부 도면을 참조하여 설명함에 있어, 도면 부호에 관계없이 동일한 구성요소는 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.
- [0037] 또한, 실시예의 구성요소를 설명하는 데 있어서, 제1, 제2, A, B, (a), (b) 등의 용어를 사용할 수 있다. 이러한 용어는 그 구성요소를 다른 구성요소와 구별하기 위한 것일 뿐, 그 용어에 의해 해당 구성요소의 본질이나 차례 또는 순서 등이 한정되지 않는다. 어떤 구성요소가 다른 구성요소에 "연결", "결합" 또는 "접속"된다고 기재된 경우, 그 구성요소는 그 다른 구성요소에 직접적으로 연결되거나 접속될 수 있지만, 각 구성요소 사이에 또 다른 구성요소가 "연결", "결합" 또는 "접속"될 수도 있다고 이해되어야 할 것이다.
- [0038] 어느 하나의 실시예에 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 실시예에 따른 리튬 이차전지용 전해액은, 리튬 염, 유기용매 및 첨가제를 포함할 수 있다.
- [0040] 일 실시예에 따르면, 리튬 염은, CF₃SO₃Li, CH₃SO₃Li, LiAlCl₄, LiAsF₆, LiB₁₀Cl₁₀, LiBF₄, LiBOB, LiBr, LiCF₃CO₂, LiCF₃SO₃, LiCl, LiClO₄, LiDFBP, LiDFOB, LiFOB, LiI, LiPO₂F₂, LiSbF₆, LiSCN, LiSO₃CF₃, LiTFOP, LiTFSI, LiAsF₆, LiC(CF₃SO₂)₃, LiFSI 및 LiPF₆으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나를 포함할 수 있다. 다만, 이에 제한되는 것은 아니고, 리튬 이차전지에 적용가능한 전해액 용 리튬 염이라면 사용 가능할 수 있다.
- [0041] 일 실시예에 따르면, 리튬 염은, LiPF₆, LiDFBP 또는 이 둘의 조합인 것이 바람직할 수 있다. 일 실시예에 따르면, 리튬 염의 농도는, 0.1 M 내지 3.0 M인 것일 수 있다. 일 실시예에 따르면, 리튬 염의 농도는, 바람직하게는, 1.0 M 내지 2.0 M인 것일 수 있다.
- [0042] 일 실시예에 따르면, 리튬 염의 농도가 상기 범위를 벗어나는 경우 전해질의 이온 전도도 하락으로 인해 리튬 이차전지의 성능이 저하될 수 있다.
- [0043] 일 실시예에 따르면, 전해액의 유기용매로서, 카보네이트계 용매, 에스테르계 용매, 에테르계 용매 및 케톤계 용매로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나를 포함할 수 있다.

- [0044] 일 실시예에 따르면, 카보네이트계 용매는 선형 카보네이트계 용매 및 환형 카보네이트계 용매를 통칭하는 것일 수 있다. 일 실시예에 따르면, 선형 카보네이트계 용매는, 디메틸카보네이트(dimethyl carbonate, DMC), 에틸 메틸카보네이트(ethyl methyl carbonate, EMC), 디에틸카보네이트(diethyl carbonate, DEC), 메틸프로필카보네이트(methyl propyl carbonate), 에틸프로필카보네이트(ethyl propyl carbonate) 및 디프로필카보네이트(dipropyl carbonate)로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나를 포함할 수 있다. 또한, 일 실시예에 따르면, 환형 카보네이트계 용매는, 에틸렌카보네이트(ethylene carbonate, EC), 프로필렌카보네이트(propylene carbonate, PC) 및 부틸렌 카보네이트(butylene carbonate)로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나를 포함할 수 있다.
- [0045] 일 실시예에 따르면, 유기용매는 부피를 기준으로, 선형 카보네이트계 용매가 환형 카보네이트계 용매보다 더 많이 포함될 수 있다.
- [0046] 일 실시예에 따르면, 에스터계 용매는, 선형 에스터계 용매 및 환형 에스터계 용매를 통칭하는 것일 수 있다. 일 실시예에 따르면, 선형 에스터계 용매는, 메틸 프로피오네이트(methyl propionate), 에틸 프로피오네이트(ethyl propionate), 프로필 아세테이트(propyl acetate), 부틸 아세테이트(butyl acetate) 및 에틸 아세테이트(ethyl acetate)로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나를 포함할 수 있다. 또한, 일 실시예에 따르면, 환형 에스터계 용매는, 부티로락톤(butyrolactone), 카프로락톤(caprolactone) 및 발레로락톤(valerolactone)으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나를 포함할 수 있다.
- [0047] 일 실시예에 따르면, 에테르계 용매는, 1,2-디메톡시에탄(1,2-dimethoxyethane), 1,3-디옥솔란(1,3-dioxolane), 에틸렌글리콜 디메틸에테르(ethyleneglycol dimethylether), 디에틸렌글리콜 디메틸에테르(diethyleneglycol dimethylether), 디에틸렌글리콜 디에틸에테르(diethyleneglycol diethylether), 트리에틸렌글리콜 디메틸에테르(triethyleneglycol dimethylether), 테트라에틸렌글리콜 디메틸에테르(tetraethyleneglycol dimethylether), 에틸렌글리콜 디에틸에테르(ethyleneglycol diethylether), 디에틸렌글리콜 에틸메틸에테르(diethyleneglycol ethylmethylether), 1,1,2,2-테트라플루오로에틸-2,2,3,3-테트라플루오로프로필 에테르(1,1,2,2-tetrafluoroethyl-2,2,3,3-tetrafluoropropyl ether), 1,1,2,2-테트라플루오로에틸-1H,1H,5H-옥타플루오로펜틸 에테르(1,1,2,2-tetrafluoroethyl-1H,1H,5H-octafluoropentyl ether) 및 1,1,2,2-테트라플루오로에틸-2,2,2-트리플루오로에틸 에테르(1,1,2,2-tetrafluoroethyl-2,2,2-trifluoroethyl ether)로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나를 포함할 수 있다. 또한, 일 실시예에 따르면, 에테르계 용매는, 환형 에테르계 용매를 포함할 수도 있는데, 예시적으로 테트라하이드로퓨란(tetrahydrofuran, THF) 및 2-메틸테트라하이드로퓨란(2-methyltetrahydrofuran)으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나를 포함할 수 있다.
- [0048] 일 실시예에 따르면, 케톤계 용매는 사이클로헥사논(cyclohexanone)을 포함할 수 있다.
- [0049] 일 실시예에 따르면, 리튬 이차전지용 전해액에 포함되는 첨가제로서, 하기 화학식 1과 같이 표현되는 부틸실릴 글리시딜 에테르(butylsilyl glycidyl ether, BS-GE)계 첨가제를 포함할 수 있다.
- [0050] [화학식 1]



- [0051]
- [0052] (R_1 , R_2 , R_3 은, 각각, C_1 - C_6 알킬기, 페닐기, 카복실기, 불화 C_1 - C_6 알킬기, 불화 페닐기 또는 수소 원자 중 어느 하나에 해당한다.)
- [0053] 이 때, 첨가제의 부틸기는 *t*-부틸기인 것이 바람직할 수 있다.
- [0054] 첨가제의 부틸기가 *t*-부틸기인 경우 하기 화학식 3과 같이 표현될 수 있다.

[0055] [화학식 3]



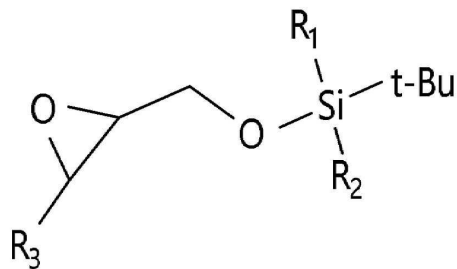
[0056]

[0057] (R_1 , R_2 , R_3 은, 각각, C_1 - C_6 알킬기, 페닐기, 카복실기, 불화 C_1 - C_6 알킬기, 불화 페닐기 또는 수소 원자 중 어느 하나에 해당한다.)

[0058] 일 실시예에 따르면, 첨가제의 함량은, 전해액의 총 중량을 기준으로 0.01 중량% 내지 10 중량%인 것일 수 있다.

[0059] 일 예시에 따르면, 첨가제는, 하기 화학식 2로 표현되는 t-부틸디메틸실릴 글리시딜 에테르(t-butyldimethylsilyl glycidyl ether, tBS-GE)를 포함할 수 있다.

[0060] [화학식 2]



[0061]

[0062] (R_1 , R_2 , R_3 은, 각각, C_1 - C_6 알킬기, 페닐기, 카복실기, 불화 C_1 - C_6 알킬기, 불화 페닐기 또는 수소 원자 중 어느 하나에 해당한다.)

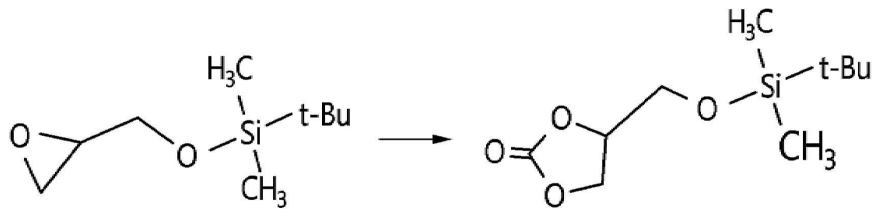
[0063] 일 실시예에 따르면, 첨가제는, 실릴 에테르 결합(-Si-O-)을 가지고 있어 첨가제와 HF가 반응하며 부틸플루오로실란(butylfluorosilane)계 화합물과 글리시돌(glycidol)계 화합물을 형성할 수 있다. 일 실시예에 따르면, 부틸플루오로실란계 화합물은, 끓는점이 90 °C 이상으로 상당히 높아 전지의 작동 온도 내에서는 기화하지 않아 가스의 발생이 억제될 수 있다. 전지 내 가스가 발생하면 팽창에 의해 전지가 폭발할 수 있고, 심각한 안전 문제를 야기할 수 있는 바, 본 발명에 따르면, 전지 내 가스 생성을 억제할 수 있는 첨가제를 포함하는 전해액을 제공할 수 있다.

[0064] 일 실시예에 따르면, 첨가제는, 전지 내 열화 요인으로 작용하는 산 성분인 HF를 효과적으로 제거할 수 있고, 궁극적으로 HF에 의해 발생하는 양극의 층상 구조 변화 및 전이금속 용출을 억제할 수 있다. 또한, 일 실시예에 따르면, 첨가제는 하이니켈 양극의 표면에 안정적인 피막을 형성함으로써 고율 충전 성능을 향상시킬 수 있다.

[0065] 일 실시예에 따르면, 하이니켈 양극의 표면에 형성되는 잔류 리튬과 HF가 반응하여 CO_2 와 같은 가스가 형성될 수 있다. 일 실시예에 따르면, 첨가제는, 에폭사이드 구조를 가지는 것이고, 이의 개환 반응을 통해 CO_2 를 효과적으로 제거할 수 있다.

[0066] 예시적으로, 화학식 3에 따라 표현되는 부틸디메틸실릴 글리시딜 에테르(tBS-GE)와 이산화탄소의 반응은 하기 화학식 4와 같이 표현될 수 있다.

[0067] [화학식 4]



[0068]

[0069] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 리튬 이차전지용 전지로서, 양극, 음극, 분리막 및 리튬 이차전지용 전해액을 포함하는 전지를 제공할 수 있다. 일 실시예에 따르면, 양극은 하이니켈 양극으로서 니켈을 다량 포함하고, 코발트, 망간 및 알루미늄으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 금속을 더 포함하는 것일 수 있다.

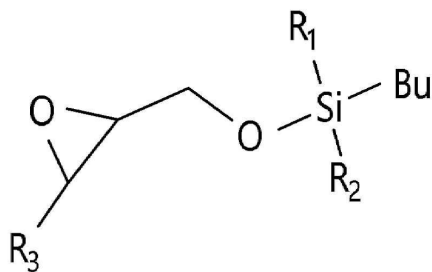
[0070] 일 실시예에 따르면, 음극은 음극 활물질이 로딩되어 포함되는 것으로서, 음극 활물질은, 탄소계 활물질 및 실리콘계 활물질 중 적어도 하나를 포함할 수 있다.

[0071] 일 실시예에 따르면, 분리막은, 폴리에틸렌 분리막인 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니고, 리튬 이차전지에 적용 가능한 분리막이라면 상기에 상관없이 적용될 수 있다.

[0072] 일 실시예에 따르면, 리튬 이차전지용 전해액은, 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차전지용 전해액인 것일 수 있다.

[0073] 일 실시예에 따르면, 리튬 이차전지용 전해액은, 리튬 염, 유기용매 및 하기 화학식 1로 표현되는 부틸실릴 글리시딜 에테르계 첨가제를 포함할 수 있다.

[0074] [화학식 1]



[0075]

[0076] (R₁, R₂, R₃은, 각각, C₁-C₆ 알킬기, 페닐기, 카복실기, 불화 C₁-C₆ 알킬기, 불화 페닐기 또는 수소 원자 중 어느 하나에 해당한다.)

[0077] 일 실시예에 따르면, 음극은, 100 μ m 이하의 두께로 형성되는 것일 수 있다.

[0078] 본 발명의 다른 측면에 따른 디바이스는, 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차전지를 포함하고, 휴대용 전자 기기, 이동 유닛, 전력 기기 및 에너지 저장장치로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나의 디바이스인 것일 수 있다.

[0079] 이하, 실시예 및 비교예에 의하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다.

[0080] 단, 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0081] 실험예

[0082] 실시예 및 비교예에 따른 전지를 제조하였다. 실시예 및 비교예에 따른 전지는, 양극, 음극, 분리막 및 전해액을 포함하는 것으로서, 양극은 LiNi_{0.88}Co_{0.07}Mn_{0.04}Al_{0.01}O₂를 23.83 mg/cm² 로딩하였고, 음극은 흑연을 15.61 mg/cm² 로딩하여 준비하였다.

[0083] 분리막은 두께 16 μm 의 기공도 40% 폴리에틸렌 분리막을 이용하였고, 2032 코인 형태의 풀셀(full cell)로 구성하였으며, 전해액 1.15 M LiPF_6 (용매: FEC/DMC (25/75 vol%))를 기준으로 하기 표 1과 같이 첨가제인 t-부틸디메틸실릴 글리시딜 에테르(t-butyldimethylsilyl glycidyl ether, tBS-GE)를 첨가하였다.

표 1

[0084]

구분	첨가제
실시예 1	0.1 중량%
실시예 2	0.5 중량%
비교예	-

[0085] 실험예 1: 초기 충방전 효율 및 상온 수명 측정도 1은 본 발명의 실시예 및 비교예에 따른 전해액 조성 별 셀 초기 충방전 효율을 평가한 실험 결과를 나타낸 그래프이고, 도 2 및 도 3은 본 발명의 실시예 및 비교예에 따른 전해액 조성별 고율 충전 상온수명을 평가한 실험 결과를 나타낸 그래프이다.

[0086] 각 전해액 조성별 초기 충방전 효율 및 상온 수명을 평가하여 하기 표 2에 나타내었다.

표 2

[0087]

구분	초기 충방전 효율	상온 수명 @ 200cyc
실시예 1	90.2%	65.3%
실시예 2	90.1%	65.3%
비교예	90.8%	60.2%

[0088] 실시예 1 및 2에 따른 전해액 조성을 사용하는 경우 초기 충방전 효율이 약간 감소한다. 이를 통해 첨가제의 분해에 의해 양극 표면에 피막이 형성하는 것을 확인할 수 있다. 또한, 200회의 충방전 사이클 이후 상온 수명을 평가해본 결과, 실시예들의 전해액 조성이 고율 충전 상온수명이 비교예보다 향상된 것을 확인할 수 있다. 도 4는 본 발명의 실시예 및 비교예 전해액의 구성 별 HOMO, LUMO 에너지 준위를 비교한 그래프이고, 도 5는 본 발명의 실시예 및 비교예에 따른 전해액 조성별 양극 피막 성분을 파악하기 위한 XPS 분석 결과이다.

[0089] 도 4 및 도 5를 참조하면, tBS-GE는 높은 HOMO를 가져서 양극에서 산화되어 LiF 의 형성을 감소시키고, 염분해를 억제시키고 양극의 표면에 피막(예: 카보네이트 피막)을 형성하여 고율 충전 성능이 향상된 것을 확인할 수 있다.

[0090] 실험예 2: HF 제거능 및 전이금속 용출 억제에 관한 분석

[0091] 도 6은 본 발명의 실시예 및 비교예에 따른 전해액 조성별 HF 제거능을 파악하기 위한 NMR분석 결과를 나타낸 그래프이다.

[0092] 도 6을 참조하면, 일주일 간격으로 tBS-GE를 첨가한 실시예와 첨가하지 않은 비교예의 NMR 분석 결과를 확인할 수 있으며, tBS-GE 내의 $-\text{Si}-\text{O}-$ 기능기가 전해액 내에서 HF를 제거할 수 있는 것으로 확인할 수 있다. 또한, 도 6에 따르면, 실시예에 따른 실험 결과, tBS-GE가 HF와 반응하여 tBS-F를 형성하는 것을 확인할 수 있으며, HF가 충분히 제거되며 전이 금속 용출이 억제되는 효과를 나타내는 것을 볼 수 있다.

[0093] 도 7은 본 발명의 실시예 및 비교예에 따른 전이금속 용출량을 파악하기 위한 ICP-MS 분석 결과를 나타낸 그래프이다.

[0094] 도 7을 참조하면, 실시예에 따른 전해액을 사용한 결과 비교예와 비교하여 Ni, Co, Mn 등의 양극 내 전이금속의 용출이 억제되는 효과를 나타내는 것을 확인할 수 있다.

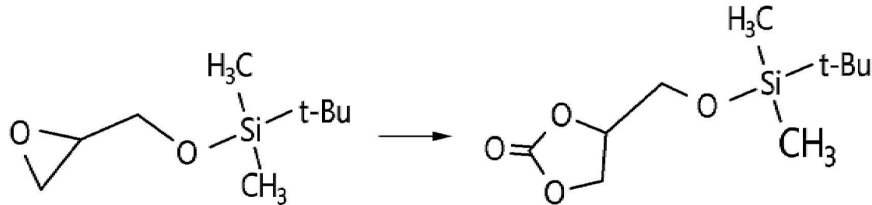
[0095] 실험예 3: CO_2 가스 제거능에 관한 분석

[0096] 도 8은 본 발명의 실시예 및 비교예에 따른 전해액 조성별 CO_2 가스 제거능을 파악하기 위한 파우치형 전지의 팽창 정도 결과를 나타낸 그래프이다.

[0097] 도 8을 참조하면, 실시예 1 및 비교예에 따른 전해액을 이용한 파우치형 전지의 팽창 정도를 하루 간격으로 나타낸 것으로서, 비교예와 비교하여 실시예 1에 따른 전해액을 사용하는 경우, 효과적으로 부피 팽창이 억제되는

것을 확인할 수 있고, 이를 통해 tBS-GE 첨가제가 에폭사이드 기능기를 통해 전해액 내에서 CO₂ 가스를 효과적으로 제거하는 것을 알 수 있다. 구체적인 tBS-GE 첨가제와 CO₂ 가스의 반응은 하기 화학식 4와 같이 표현될 수 있다.

[0098] [화학식 4]



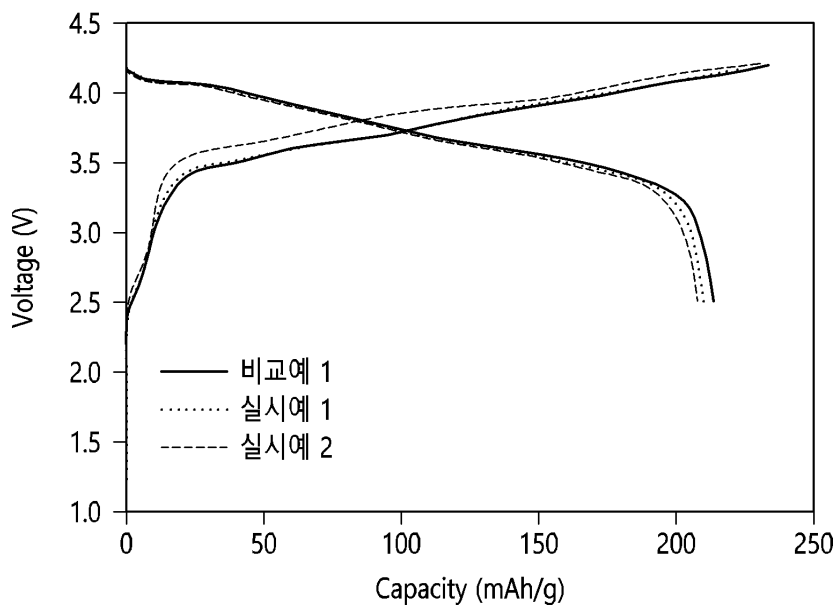
[0099]

[0100] 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.

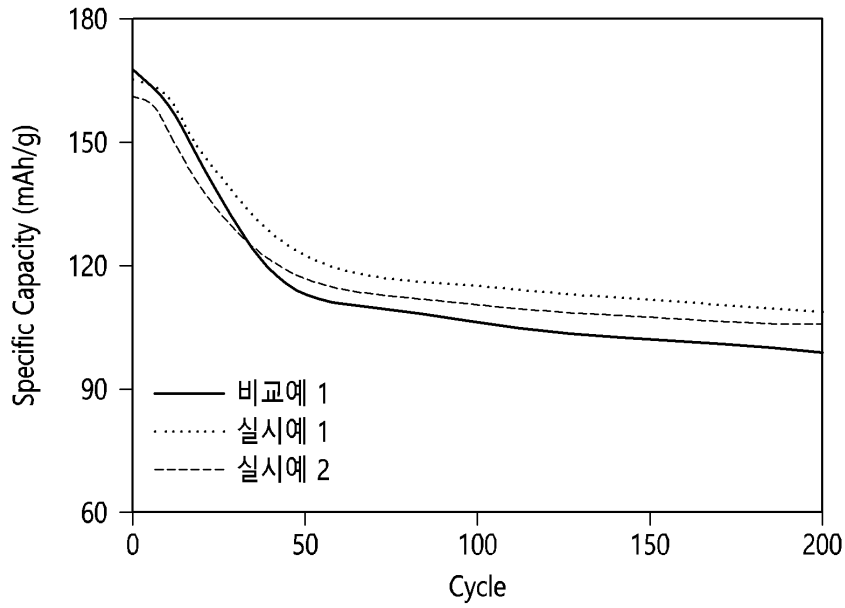
[0101] 그러므로, 다른 구현들, 다른 실시예들 및 특허청구범위와 균등한 것들도 후술하는 청구범위의 범위에 속한다.

도면

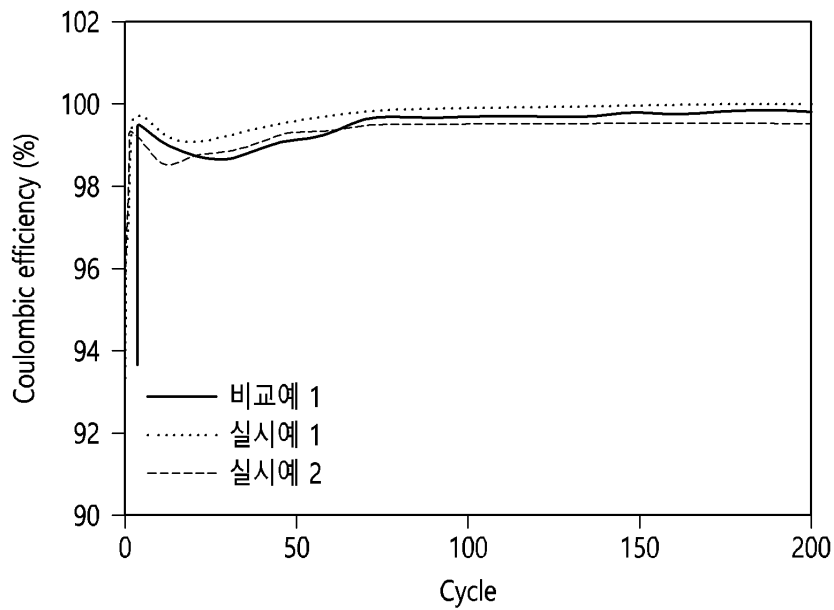
도면1



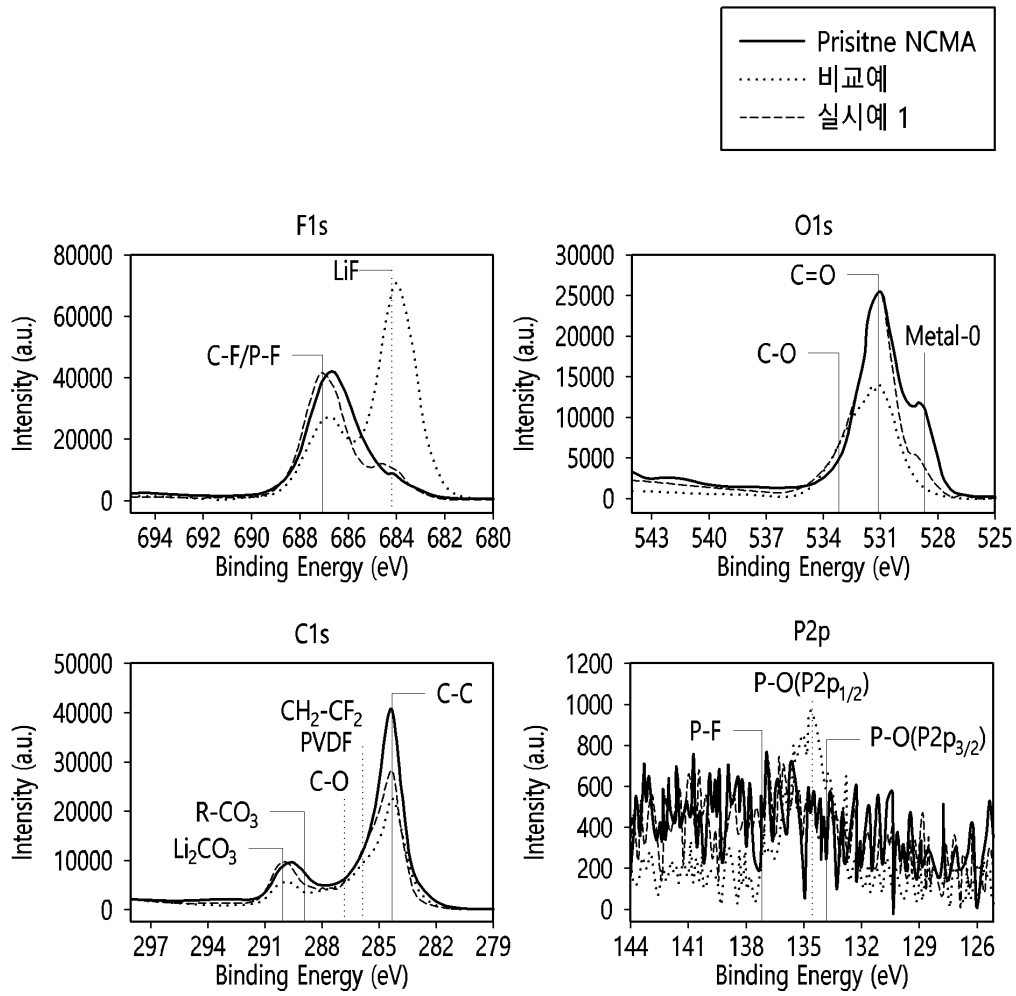
도면2



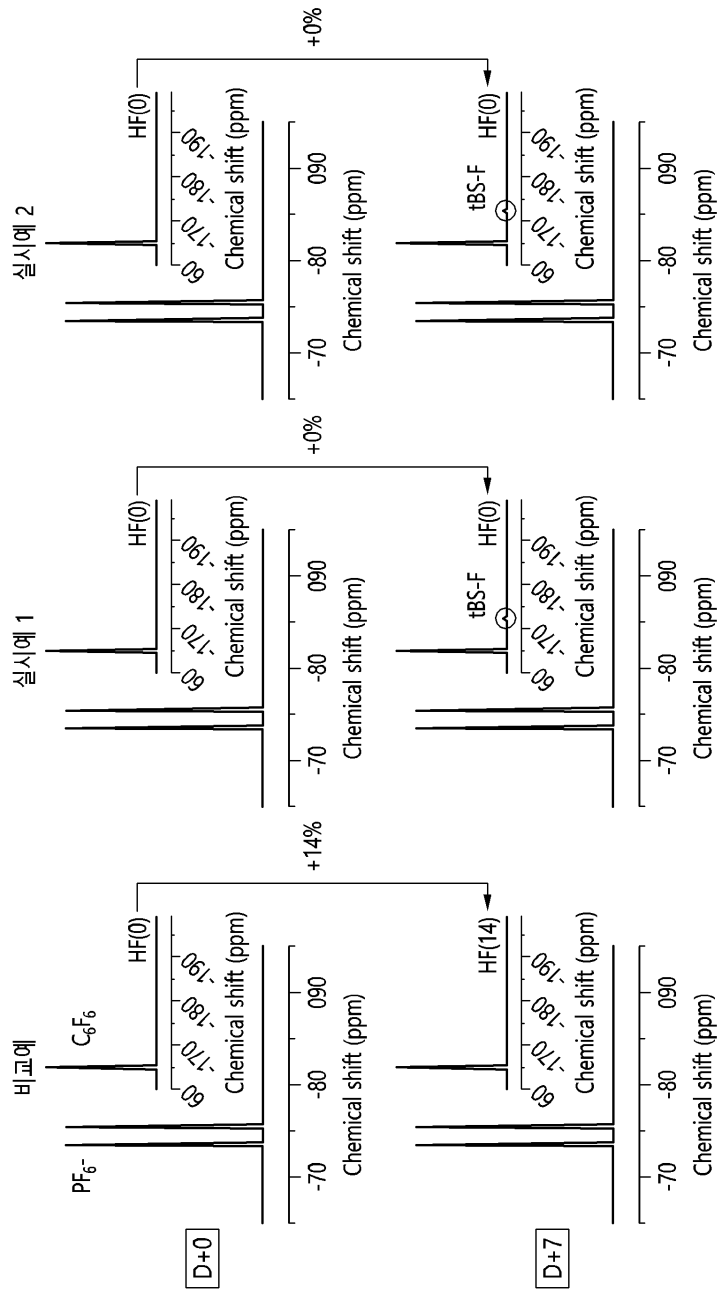
도면3



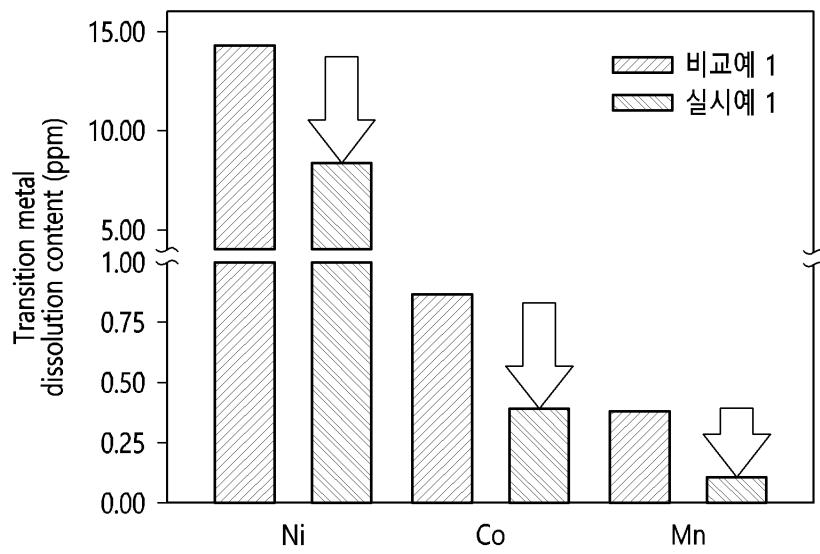
도면5



도면6



도면7



도면8

