(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0061946
(43) 공개일자 2024년05월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 10/0567 (2010.01) *H01M 10/0525* (2010.01)
H01M 4/505 (2010.01) *H01M 4/525* (2010.01)
H01M 4/587 (2010.01)
(52) CPC특허분류
H01M 10/0567 (2013.01)
H01M 10/0525 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2022-0143860
(22) 출원일자 2022년11월01일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
현대자동차주식회사
서울특별시 서초구 헌릉로 12 (양재동)
기아 주식회사
서울특별시 서초구 헌릉로 12 (양재동)
울산과학기술원
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(72) 발명자
남희범
경기도 화성시 남양읍 시청로102번길 11, 204동 1704호
이준기
경기도 수원시 팔달구 덕영대로697번길 47, 305동 1704호
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인 신세기

전체 청구항 수 : 총 15 항

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

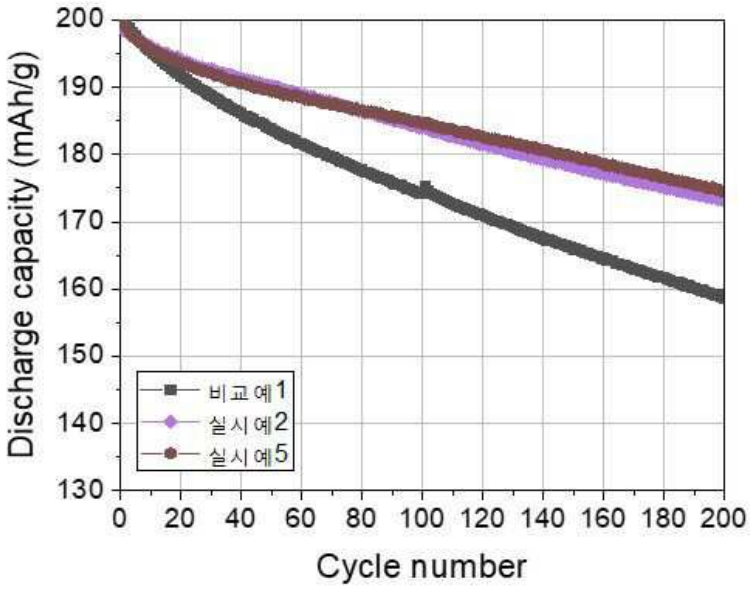
(57) 요 약

본 발명은 리튬 이차전지의 고온에서의 출력 및 수명특성을 향상시킬 수 있는 리튬 이차전지용 전해액 및 이를 포함하는 리튬 이차전지에 관한 것이다.

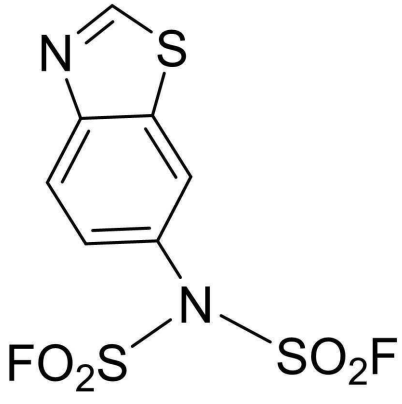
본 발명의 일 실시형태에 따른 리튬 이차전지용 전해액은 리튬염, 용매 및 기능성 첨가제로 이루어지는 리튬 이

(뒷면에 계속)

대 표 도 - 도1



차전지용 전해액으로서, 상기 기능성 첨가제는 하기의 [식 1]로 표현되는 Benzo[d]thiazol-6-yl(fluorosulfonyl)sulfamoyl fluoride인 제 1 전극피막 첨가제를 포함하는 것을 특징으로 한다.



..... [식 1]

(52) CPC특허분류
H01M 4/505 (2013.01)
H01M 4/525 (2013.01)
H01M 4/587 (2013.01)

(72) 발명자
김고은
충청북도 청주시 흥덕구 오송읍 만수길 31-5, 301호
반성호
경기도 화성시 동탄문화센터로 38, 418동 1703호
이윤성
경기도 수원시 권선구 동수원로145번길 23, 413동 1103호
김동욱
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
이승민
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
김민평
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
김형준
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
곽상규
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
홍성유
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

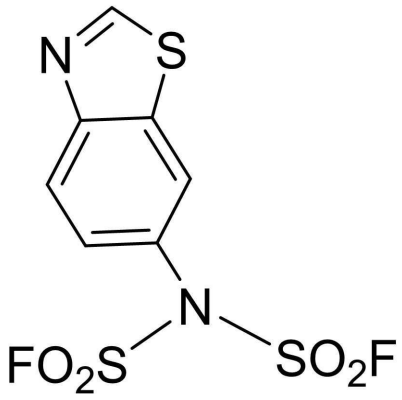
명 세 서

청구범위

청구항 1

리튬염, 용매 및 기능성 첨가제로 이루어지는 리튬 이차전지용 전해액으로서,

상기 기능성 첨가제는 하기의 [식 1]로 표현되는 Benzo[d]thiazol-6-yl(fluorosulfonyl)sulfamoyl fluoride인 제 1 전극피막 첨가제를 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 전해액.



..... [식 1]

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 제 1 전극피막 첨가제는 전해액 중량 대비 0.01 ~ 0.5wt%인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 전해액.

청구항 3

청구항 2에 있어서,

상기 제 1 전극피막 첨가제는 전해액 중량 대비 0.1wt%인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 전해액.

청구항 4

청구항 1에 있어서,

상기 기능성 첨가제는 VC(Vinylene Carbonate)를 음극피막 첨가제로 더 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 전해액.

청구항 5

청구항 4에 있어서,

상기 음극피막 첨가제는 전해액 중량 대비 0.5 ~ 2.0wt% 첨가되는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 전해액.

청구항 6

청구항 4에 있어서,

상기 기능성 첨가제는 $LiPO_2F_2$(Lithium difluorophosphate)를 제 2 전극피막 첨가제로 더 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 전해액.

청구항 7

청구항 6에 있어서,

상기 제 2 전극피막 첨가제는 전해액 중량 대비 0.5 ~ 2.0wt% 첨가되는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 전해액.

청구항 8

청구항 1에 있어서,

상기 리튬염은 $LiPF_6$, $LiBF_4$, $LiClO_4$, 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, $LiN(SO_2C_2F_5)_2$, $Li(CF_3SO_2)_2N$, $LiC_4F_9SO_3$, $LiB(C_6H_5)_4$, $LiB(C_2O_4)_2$, $LiPO_2F_2$, $Li(SO_2F)_2N$, LiFSI 및 $(CF_3SO_2)_2NLi$로 이루어진 군에서 선택되는 1종 또는 2종 이상이 혼합된 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 전해액.

청구항 9

청구항 1에 있어서,

상기 용매는 카보네이트계 용매, 에스터계 용매, 에테르계 용매 또는 케톤계 용매로 이루어진 군에서 선택되는 1종 또는 2종 이상이 혼합된 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 전해액.

청구항 10

청구항 1의 전해액을 포함하는 리튬 이차전지.

청구항 11

청구항 10에 있어서,

Ni, Co 및 Mn으로 이루어진 양극활물질을 포함하는 양극;

탄소(C)계 또는 실리콘(Si)계 중 선택되는 1종 또는 2종 이상의 음극활물질을 포함하는 음극;

상기 양극과 음극 사이에 개재되는 분리막을 더 포함하는 리튬 이차전지.

청구항 12

청구항 11에 있어서,

상기 양극은 Ni의 함량이 60wt% 이상인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지.

청구항 13

청구항 11에 있어서,

상기 음극활물질은 흑연인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지.

청구항 14

청구항 10에 있어서,

상기 리튬 이차전지는 1회 충방전 싸이클을 2.5 ~ 4.2V @ 1C, 45℃의 조건에서 실시하여 100회 충방전 싸이클 진행 후 용량 유지율이 87% 이상인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지.

청구항 15

청구항 10에 있어서,

상기 리튬 이차전지는 1회 충방전 싸이클을 2.5 ~ 4.2V @ 1C, 45℃의 조건에서 실시하여 200회 충방전 싸이클 진행 후 용량 유지율이 79% 이상인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 리튬 이차전지용 전해액 및 이를 포함하는 리튬 이차전지에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 리튬 이차전지의 고온에서의 출력 및 수명특성을 향상시킬 수 있는 리튬 이차전지용 전해액 및 이를 포함하는 리튬 이차전지에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0003] 리튬 이차전지는 충전시 리튬을 제공하는 양극과 리튬을 받아들이는 음극, 리튬이온 전달 매개체인 전해질, 양극과 음극을 분리시키는 분리막으로 이루어진 에너지 저장기기로서, 양극 및 음극에서 리튬 이온이 인터칼레이션(intercalation)/디인터칼레이션(deintercalation)될 때의 화학전위(chemical potential)의 변화에 의하여 전기 에너지를 생성 및 저장시킨다.

[0004] 이러한 리튬 이차전지는 휴대용 전자기기에 주로 사용되었지만, 최근에는 전기자동차(Electric Vehicle, EV) 및 하이브리드 전기차(Hybrid Electric Vehicle, HEV)가 상용화되면서 전기자동차 및 하이브리드 전기차의 에너지 저장수단으로도 리튬 이차전지가 사용되고 있다.

[0005] 특히, 최근에는 녹색성장을 향한 차세대 에너지원으로 이차전지에 대한 수요가 증가하고 있다.

[0006] 리튬 이차전지는 4대 핵심소재인 양극, 음극, 분리막 및 전해질로 이루어져 있고, 이 핵심소재의 특성에 의해 성능이 크게 좌우된다.

[0007] 한편, 전기자동차의 주행거리 증가를 위해서 리튬 이차전지의 에너지밀도를 증가시키는 것에 대한 연구가 이루어지고 있고, 리튬 이차전지의 에너지밀도 증가는 양극의 고용량화를 통하여 가능하다.

[0008] 양극의 고용량화는 양극활물질을 형성하는 Ni-Co-Mn계 산화물의 Ni 함량을 증가시키는 방법인 Ni-rich화를 통하여 이루어지거나 양극 충전전압의 고전압향을 통하여 이루어질 수 있다.

[0009] 그러나, Ni-rich 상태의 Ni-Co-Mn계 산화물은 높은 계면반응성을 갖게 되는 것과 함께 결정구조가 불안정하게 되면서 싸이클 중 열화가 가속되어 장수명 성능의 확보가 어려운 문제가 있었다.

[0010] 부연하자면, Ni-rich 상태의 Ni-Co-Mn계 산화물로 이루어지는 양극의 경우에는 높은 Ni 함량 및 전해액내에서 충전시 형성되는 Ni^{4+}의 높은 반응성때문에 전해액 산화 분해, 양극-전해액 계면반응, 금속 용출, 가스 발생, 비활성 cubic으로의 상 변화, 음극에 금속 침착 가능성 증가, 전지 계면저항 증가, 열화 가속화, 충방전 성능 퇴

화 및 고온에서 불안정성이 증가 등 전지의 안전성과 수명을 저하시키는 문제가 있었다.

[0011] 또한, 양극의 고용량화에 맞추어 음극의 용량 증가를 위해 실리콘이 포함된 실리콘-흑연 음극활물질에 대한 연구개발이 지속적으로 진행되었으나, 아직도 실리콘의 부피변화와 계면 불안정성으로 인해 수명이 감소하는 문제가 있었다.

[0012] 부연하자면, 실리콘-흑연계 음극의 경우에는 충전시 300% 이상의 격자부피 증가하고, 방전시 부피가 감소하는 문제가 있었고, $LiPF_6$염과의 계면반응에 의한 Si표면 비활성화 화학종이 다량 형성되고, SEI의 낮은 커버리지, 약한 기계적 강도, 계면저항 증가, 성능 퇴화, 가스 발생 및 전해액 소모 등 전지의 안전성과 수명을 저하시키는 문제가 있었다.

[0014] 상기의 배경기술로서 설명된 내용은 본 발명에 대한 배경을 이해하기 위한 것일 뿐, 이 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 이미 알려진 종래기술에 해당함을 인정하는 것으로 받아들여져서는 안 될 것이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0016] (특허문헌 0001) 공개특허공보 제10-2019-0092149호 (2019.08.07)

발명의 내용

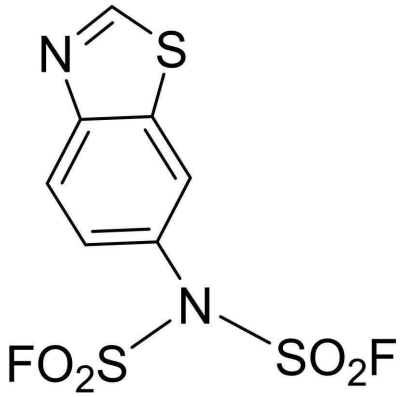
해결하려는 과제

[0017] 본 발명은 리튬 이차전지의 고온에서의 출력 및 수명특성을 향상시킬 수 있는 리튬 이차전지용 전해액 및 이를 포함하는 리튬 이차전지를 제공한다.

[0019] 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제들은 이상에서 언급한 기술적 과제들로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 기술적 과제들은 본 발명의 기재로부터 이 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 명확히 이해될 수 있는 것으로 보아야 할 것이다.

과제의 해결 수단

[0021] 본 발명의 일 실시형태에 따른 리튬 이차전지용 전해액은 리튬염, 용매 및 기능성 첨가제로 이루어지는 리튬 이차전지용 전해액으로서, 상기 기능성 첨가제는 하기의 [식 1]로 표현되는 Benzo[d]thiazol-6-yl(fluorosulfonyl)sulfamoyl fluoride인 제 1 전극피막 첨가제를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0022]  ····· [식 1]

[0023] 상기 제 1 전극피막 첨가제는 전해액 중량 대비 0.01 ~ 0.5wt%인 것을 특징으로 한다.

[0024] 상기 제 1 전극피막 첨가제는 전해액 중량 대비 0.1wt%인 것이 바람직하다.

[0025] 상기 기능성 첨가제는 VC(Vinylene Carbonate)를 음극피막 첨가제로 더 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0026] 상기 음극피막 첨가제는 전해액 중량 대비 0.5 ~ 2.0wt% 첨가되는 것이 바람직하다.

[0027] 상기 기능성 첨가제는 $LiPO_2F_2$(Lithium difluorophosphate)를 제 2 전극피막 첨가제로 더 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0028] 상기 제 2 전극피막 첨가제는 전해액 중량 대비 0.5 ~ 2.0wt% 첨가되는 것을 특징으로 한다.

[0029] 상기 리튬염은 $LiPF_6$, $LiBF_4$, $LiClO_4$, 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, $LiN(SO_2C_2F_5)_2$, $Li(CF_3SO_2)_2N$, $LiC_4F_9SO_3$, $LiB(C_6H_5)_4$, $LiB(C_2O_4)_2$, $LiPO_2F_2$, $Li(SO_2F)_2N$, LiFSI 및 $(CF_3SO_2)_2NLi$로 이루어진 군에서 선택되는 1종 또는 2종 이상이 혼합된 것을 특징으로 한다.

[0030] 상기 용매는 카보네이트계 용매, 에스터계 용매, 에테르계 용매 또는 케톤계 용매로 이루어진 군에서 선택되는 1종 또는 2종 이상이 혼합된 것을 특징으로 한다.

[0032] 한편, 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차전지는 전술된 전해액을 포함한다.

[0033] 그리고, Ni, Co 및 Mn으로 이루어진 양극활물질을 포함하는 양극; 탄소(C)계 또는 실리콘(Si)계 중 선택되는 1종 또는 2종 이상의 음극활물질을 포함하는 음극; 상기 양극과 음극 사이에 개재되는 분리막을 더 포함한다.

[0034] 상기 양극은 Ni의 함량이 60wt% 이상인 것을 특징으로 한다.

[0035] 상기 음극활물질은 흑연인 것을 특징으로 한다.

[0036] 상기 리튬 이차전지는 1회 충방전 싸이클을 2.5 ~ 4.2V @ 1C, 45℃의 조건에서 실시하여 100회 충방전 싸이클 진행 후 용량 유지율이 87% 이상인 것을 특징으로 한다.

[0037] 상기 리튬 이차전지는 1회 충방전 싸이클을 2.5 ~ 4.2V @ 1C, 45℃의 조건에서 실시하여 200회 충방전 싸이클 진행 후 용량 유지율이 79% 이상인 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

[0039] 본 발명의 실시예에 따르면, 전해액에 의해 양극 표면에는 C=O 기반의 고유연성을 갖는 피막을 형성하고, 음극 표면에는 LiF 기반 SEI를 형성함에 따라 S-O 기반의 고유연성을 갖는 피막에 강성을 부여하게 되어 셀 성능을 향상시킬 수 있다.

[0040] 또한, 음극 표면에 형성되는 LiF 기반 SEI에 의해 리튬이온의 삽입 및 탈리과정을 원활하게 하여 전지 출력 특성을 향상시킬 수 있는 효과를 기대할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0042] 도 1 및 도 2는 실시예 및 비교예에 따른 전해액 조성별 고온수명을 평가한 실험 결과를 보여주는 그래프이고,

도 3은 실시예 및 비교예에 따른 전해액 조성별 상온 출력특성을 평가한 실험 결과를 보여주는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0043] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 명세서에 개시된 실시 예를 상세히 설명하되, 도면 부호에 관계없이 동일하거나 유사한 구성요소는 동일한 참조 번호를 부여하고 이에 대한 중복되는 설명은 생략하기로 한다.

[0044] 본 명세서에 개시된 실시 예를 설명함에 있어서 관련된 공지 기술에 대한 구체적인 설명이 본 명세서에 개시된

실시 예의 요지를 흐릴 수 있다고 판단되는 경우 그 상세한 설명을 생략한다. 또한, 첨부된 도면은 본 명세서에 개시된 실시 예를 쉽게 이해할 수 있도록 하기 위한 것일 뿐, 첨부된 도면에 의해 본 명세서에 개시된 기술적 사상이 제한되지 않으며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

[0045] 제1, 제2 등과 같이 서수를 포함하는 용어는 다양한 구성요소들을 설명하는데 사용될 수 있지만, 상기 구성요소들은 상기 용어들에 의해 한정되지는 않는다. 상기 용어들은 하나의 구성요소를 다른 구성요소로부터 구별하는 목적으로만 사용된다.

[0046] 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다.

[0047] 본 명세서에서, "포함한다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서상에 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.

[0049] 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차전지용 전해액은 리튬 이차전지에 적용되는 전해질을 형성하는 물질로서, 리튬염, 용매 및 기능성 첨가제로 이루어진다.

[0050] 리튬염은 $LiPF_6$, $LiBF_4$, $LiClO_4$, 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, $LiN(SO_2C_2F_5)_2$, $Li(CF_3SO_2)_2N$, $LiC_4F_9SO_3$, $LiB(C_6H_5)_4$, $LiB(C_2O_4)_2$, $LiPO_2F_2$, $Li(SO_2F)_2N$, LiFSI 및 $(CF_3SO_2)_2NLi$로 이루어진 군에서 선택되는 1종 또는 2종 이상이 혼합된 혼합물일 수 있다.

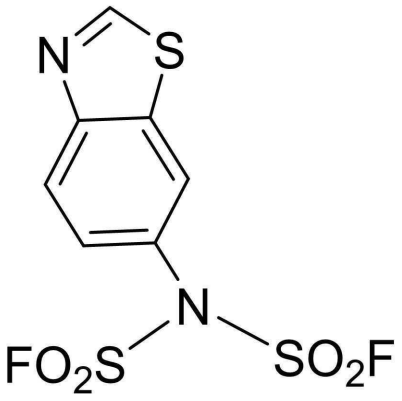
[0052] 이때 리튬염은 전해액에서 총량이 0.1 ~ 3.0몰, 바람직하게는 0.1 ~ 1.2몰의 농도로 존재할 수 있다.

[0053] 그리고, 용매는 카보네이트계 용매, 에스터계 용매, 에테르계 용매 또는 케톤계 용매로 이루어진 군에서 선택되는 1종 또는 2종 이상이 혼합된 것을 사용할 수 있다.

[0054] 이때 카보네이트로계 용매는 디메틸 카보네이트(DMC), 디에틸 카보네이트(DEC), 디프로필 카보네이트(DPC), 메틸프로필 카보네이트(MPC), 에틸프로필 카보네이트(EPC), 에틸메틸 카보네이트(EMC), 에틸렌 카보네이트(EC), 프로필렌 카보네이트(PC), 부틸렌 카보네이트(BC), 플루오로에틸렌 카보네이트(FEC), 비닐렌 카보네이트(VC) 등이 사용될 수 있다. 그리고, 에스터계 용매로는 γ-부티로락톤(GBL), n-메틸 아세테이트, n-에틸 아세테이트, n-프로필 아세테이트 등이 사용될 수 있으며, 에테르계 용매로는 디부틸 에테르 등이 사용될 수 있으나 이들에 한정되는 것은 아니다.

[0055] 또한, 용매는 방향족 탄화수소계 유기 용매를 더 포함할 수 있다. 방향족 탄화수소계 유기 용매의 구체적인 예로는 벤젠, 플루오로벤젠, 브로모벤젠, 클로로벤젠, 사이클로헥실벤젠, 이소프로필벤젠, n-부틸벤젠, 옥틸벤젠, 톨루엔, 자일렌, 메시틸렌 등이 사용될 수 있으며, 단독 또는 혼합하여 사용될 수 있다.

[0057] 한편, 본 발명의 일 실시예에 따른 전해액에 첨가되는 기능성 첨가제로는 하기의 [식 1]로 표현되는 Benzo[d]thiazol-6-yl(fluorosulfonyl)sulfamoyl fluoride(이하, "HN-004"라고 지칭함)인 제 1 전극피막 첨가제를 사용할 수 있다.



[0058] ..... [식 1]

[0059] 이때 Benzo[d]thiazol-6-yl(fluorosulfonyl)sulfamoyl fluoride(HN-004)인 제 1 전극피막 첨가제는 양극 표면에는 C=O 기반의 고유연성을 갖는 피막을 형성하고, 음극 표면에는 LiF 기반 SEI를 형성시킨다.

[0060] 특히, 제 1 전극피막 첨가제는 (Fluorosulfonyl)imide 구조가 포함되어 LiFSI와 마찬가지로 높은 환원도를 통한 선분해 및 안정적이고 균일한 SEI layer를 형성한다.

[0061] 한편, Benzo[d]thiazol-6-yl(fluorosulfonyl)sulfamoyl fluoride(HN-004)(HN-004)인 제 1 전극피막 첨가제는 전해액 중량 대비 0.01 ~ 0.5wt%로 첨가되는 것이 바람직하다. 바람직하게는 제 1 전극피막 첨가제는 전해액 중량 대비 0.1wt%로 첨가되는 것이 좋다.

[0062] 만약, 제 1 전극피막 첨가제의 첨가량이 제시된 범위보다 적은 경우에는 양극 및 음극의 표면에 충분한 표면 보호 피막의 형성이 어려워져서 기대되는 효과가 미비한 문제가 있고, 제시된 범위보다 많은 경우에는 표면 보호층인 SEI가 과다하게 형성되면서 셀 저항이 커져서 오히려 셀의 수명이 저하되는 문제가 발생할 수 있다.

[0064] 한편, 기능성 첨가제로는 제 1 전극피막 첨가제와 함께 음극에 표면 보호용 피막을 형성하는 역할을 하는 음극피막 첨가제를 더 첨가할 수 있다. 예를 들어 음극피막 첨가제로는 Vinylene Carbonate(이하, "VC"라고 지칭함)를 사용할 수 있다.

[0065] 이때 음극피막 첨가제로 사용되는 VC는 전해액 중량 대비 0.5 ~ 2.0wt%를 첨가하는 것이 바람직하다. 더욱 바람직하게는 음극피막 첨가제의 첨가량은 1.0wt%인 것이 좋다.

[0066] 만약, 음극피막 첨가제의 첨가량이 제시된 첨가량보다 적은 경우에는 셀의 장기 수명특성이 저하되는 문제가 있고, 제시된 첨가량보다 많은 경우에는 과다한 표면 보호층의 형성으로 인해 셀 저항이 커져서 배터리 출력이 저하되는 문제가 발생할 수 있다.

[0067] 그리고, 기능성 첨가제로는 제 1 전극피막 첨가제 및 음극피막 첨가제와 함께 양극 및 음극에 표면 보호용 피막을 형성하는 역할을 하는 제 2 전극피막 첨가제를 더 첨가할 수 있다. 예를 들어 전극피막 첨가제로는 Lithium difluorophosphate(이하, "$LiPO_2F_2$"라고 지칭함)를 사용할 수 있다.

[0068] 이때 제 2 전극피막 첨가제로 사용되는 $LiPO_2F_2$는 전해액 중량 대비 0.5 ~ 2.0wt%를 첨가하는 것이 바람직하다. 더욱 바람직하게는 제 2 전극피막 첨가제의 첨가량은 1.0wt%인 것이 좋다.

[0069] 만약, 제 2 전극피막 첨가제의 첨가량이 제시된 첨가량보다 적은 경우에는 셀의 장기 수명특성이 저하되는 문제가 있고, 제시된 첨가량보다 많은 경우에는 과다한 표면 보호층의 형성으로 인해 셀 저항이 커져서 배터리 출력이 저하되는 문제가 발생할 수 있다.

[0071] 한편, 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차전지는 전술된 전해액과 함께 양극, 음극 및 분리막으로 이루어진다.

[0072] 양극은 Ni, Co 및 Mn으로 이루어진 NCM계 양극활물질을 포함하여 이루어진다. 특히 본 실시예에서 양극에 포함되는 양극활물질은 Ni을 60wt% 이상 함유하는 NCM계 양극활물질로 구성되는 것이 바람직하다.

[0073] 그리고, 음극은 탄소(C)계 또는 실리콘(Si)계 중 선택되는 1종 또는 2종 이상의 음극활물질을 포함하여 이루어

진다.

[0074] 탄소(C)계 음극활물질은 인조흑연, 천연흑연, 흑연화탄소 섬유, 흑연화 메조카본 마이크로비드, 플러렌(fullerene) 및 비정질탄소로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 물질을 사용할 수 있다.

[0075] 그리고, 실리콘(Si)계 음극 활물질은 실리콘 산화물, 실리콘 입자 및 실리콘 합금 입자 등을 포함한다.

[0076] 바람직하게는 음극활물질은 인조흑연 또는 천연흑연을 사용하는 것이 좋다.

[0077] 한편, 양극 및 음극은 각각의 활물질과 함께 도전재, 바인더 및 용매를 혼합하여 전극 슬러리를 제조한 다음, 전류 집전체 상에 전극 슬러리를 직접 코팅 및 건조하여 제조한다. 이때 전류 집전체로는 알루미늄(Al)을 사용할 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다. 이와 같은 전극 제조 방법은 당해 분야에 널리 알려진 내용이므로 본 명세서에서 상세한 설명은 생략하기로 한다.

[0078] 바인더로는 각각의 활물질 입자들을 서로 잘 부착시키거나 전류 집전체에 잘 부착시키는 역할을 하며, 예를 들어 폴리비닐알콜, 카르복시메틸셀룰로즈, 히드록시프로필셀룰로즈, 디아세틸셀룰로즈, 폴리비닐클로라이드, 카르복실화된 폴리비닐클로라이드, 폴리비닐플루오라이드, 에틸렌 옥사이드를 포함하는 폴리머, 폴리비닐피롤리돈, 폴리우레탄, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 스티렌부타디엔 러버, 아크릴레이티드 스티렌부타디엔 러버, 에폭시 수지, 나일론 등을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0079] 또한, 도전재는 전극에 도전성을 부여하기 위해 사용되는 것으로서, 구성되는 전지에 있어서, 화학변화를 야기하지 않고 전자 전도성 재료이면 어떠한 것도 사용가능하며, 그 예로 천연 흑연, 인조 흑연, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸블랙, 탄소섬유, 구리, 니켈, 알루미늄, 은 등의 금속 분말, 금속 섬유 등을 사용할 수 있고, 또한 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 재료를 1종 또는 1종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.

[0080] 분리막은 양극 및 음극 사이의 단락을 방지하고 리튬 이온의 이동통로를 제공한다. 이러한 분리막은 폴리프로필렌, 폴리에틸렌, 폴리에틸렌/폴리프로필렌, 폴리에틸렌/폴리프로필렌/폴리에틸렌, 폴리프로필렌/폴리에틸렌/폴리프로필렌 등의 폴리올레핀계 고분자막 또는 이들의 다중막, 미세다공성 필름, 직포 및 부직포와 같은 공지된 것이 사용될 수 있다. 또한 다공성의 폴리올레핀 필름에 안정성이 우수한 수지가 코팅된 필름이 사용될 수도 있다.

[0082] 이하, 본 발명의 실시예 및 비교예를 통하여 본 발명을 설명한다.

[0083] <실험1> 기능성 첨가제 종류 및 첨가량에 따른 고온(45℃)에서의 용량 유지율 실험

[0084] 전해액에 첨가되는 기능성 첨가제의 종류 및 첨가량에 따른 고온에서의 용량 유지율 특성을 알아보기 위하여 하기의 표 1과 같이 기능성 첨가제의 종류 및 첨가량을 변경하면서 고온(45℃)에서 100 cycle 및 200 cycle 후 용량 유지율을 측정하였고, 그 결과를 표 1과 도 1 및 도 2에 나타내었다.

[0085] 이때 실험은 Cut-off: 2.5 - 4.2V, C-rate: 1C, 온도: 45℃의 조건으로 실시하였고, 전해액을 제조하는데 사용된 리튬염은 1M $LiPF_6$를 사용하였으며, 용매로는 에틸렌 카보네이트(EC):에틸메틸 카보네이트(EMC):디에틸 카보네이트(DEC)를 25:45:30의 부피비로 혼합한 용매를 사용하였다.

[0086] 그리고, 양극으로는 NCM811과 NCM622를 혼합하여 사용하였고, 음극으로는 Graphite를 사용한 풀 셀(Full Cell) 조건에서 실험을 실시하였다.

표 1

[0087]

구분	첨가제 (wt%)			수명 용량 유지율 (%)	
	HN-004	$LiPO_2F_2$	VC	@ 100cyc	@200cyc
비교예1	-	-	-	86.9	79.2
비교예2	-	-	1.0	90.8	85.1
비교예3	-	1.0	1.0	91.8	86.6
실시예1	0.01	-	1.0	87.5	79.6
실시예2	0.1	-	1.0	92.7	87.2
실시예3	0.5	-	1.0	91.0	84.3
실시예4	0.1	-	-	87.8	79.4

실시예5	0.1	1.0	1.0	92.7	87.7

[0088] 먼저, 표 1과 도 1 및 도 2에서 확인할 수 있듯이, 기능성 첨가제로 제 1 전극피막 첨가제인 HN-004를 단독으로 첨가한 실시예 4는 기능성 첨가제를 첨가하지 않은 비교예 1에 비하여 고온에서의 수명 용량 유지율이 유사한 수준이거나 향상된 것을 확인할 수 있었다.

[0089] 또한, 기능성 첨가제로 제 1 전극피막 첨가제와 함께 음극피막 첨가제인 VC를 첨가한 실시예 1 내지 실시예 3은 기능성 첨가제를 첨가하지 않은 비교예 1에 비하여 고온에서의 수명 용량 유지율이 향상된 것을 확인할 수 있었다.

[0090] 특히, 기능성 첨가제로 제 1 전극피막 첨가제와 함께 음극피막 첨가제인 VC를 각각 0.1wt%와 1.0wt% 첨가한 실시예 2는 비교예 1에 비하여 고온에서의 수명 용량 유지율이 상당히 향상된 것을 확인할 수 있었고, 제 1 전극피막 첨가제를 첨가하지 않으면서 음극피막 첨가제인 VC를 단독으로 첨가한 비교예 2 및 음극피막 첨가제인 VC와 제 2 전극피막 첨가제인 $LiPO_2F_2$를 첨가한 비교예 3에 비해서도 고온에서의 수명 용량 유지율이 상당히 향상된 것을 확인할 수 있었다.

[0091] 그리고, 기능성 첨가제로 제 1 전극피막 첨가제 및 음극피막 첨가제와 함께 제 2 전극피막 첨가제인 $LiPO_2F_2$를 첨가한 실시예 5는 비교예 1 내지 비교예 3에 비하여 고온에서의 수명 용량 유지율이 상당히 향상된 것을 확인할 수 있었고, 다른 실시예들에 비해서도 고온에서의 수명 용량 유지율이 상당히 향상된 것을 확인할 수 있었다.

[0092] 이에 따라 기능성 첨가제로 제 1 전극피막 첨가제인 HN-004를 단독으로 첨가하거나 기능성 첨가제로 제 1 전극피막 첨가제와 함께 음극피막 첨가제 및 제 2 전극피막 첨가제인 VC 및 $LiPO_2F_2$를 첨가한 경우에, 100회 충방전 싸이클 진행 후 용량 유지율이 87% 이상을 유지하고, 200회 충방전 싸이클 진행 후에도 용량 유지율을 79% 이상을 유지하는 것을 확인할 수 있었다.

[0093] 또한, 기능성 첨가제로 제 1 전극피막 첨가제와 함께 음극피막 첨가제 및 제 2 전극피막 첨가제인 VC 및 $LiPO_2F_2$를 본 발명에서 제시한 범위로 첨가한 경우에, 100회 충방전 싸이클 진행 후 용량 유지율이 92% 이상을 유지하고, 200회 충방전 싸이클 진행 후에도 용량 유지율을 87% 이상을 유지할 수 있다는 것을 확인할 수 있었다.

[0095] <실험2> 기능성 첨가제 종류 및 첨가량에 따른 상온(25℃)에서의 출력 성능 실험

[0096] 전해액에 첨가되는 기능성 첨가제의 종류 및 첨가량에 따른 상온에서의 출력 성능 특성을 알아보기 위하여 하기의 표 2와 같이 기능성 첨가제의 종류 및 첨가량을 변경하면서 상온(25℃)에서 출력 성능을 측정하였고, 그 결과를 표 2와 도 3에 나타내었다.

[0097] 이때 실험은 Cut-off: 2.5 - 4.2V, C-rate: 충전 0.5C, 1.0C, 2.0C, 3.0C / 방전 0.5C 및 온도: 25℃로 실시하였고, 전해액을 제조하는데 사용된 리튬염은 0.5M $LiPF_6$과 0.5M LiFSI를 사용하였으며, 용매로는 에틸렌 카보네이트(EC):에틸메틸 카보네이트(EMC):디에틸 카보네이트(DEC)를 25:45:30의 부피비로 혼합한 용매를 사용하였다.

[0098] 그리고, 양극으로는 NCM811과 NCM622를 혼합하여 사용하였고, 음극으로는 Graphite를 사용한 풀 셀(Full Cell) 조건에서 실험을 실시하였다.

표 2

[0099]

구분	첨가제 (wt%)			출력 성능 (%)		
	HN-004	$LiPO_2F_2$	VC	@ 1C	@2C	@3C
비교예1	-	-	-	96.3	86.8	75.6
비교예2	-	-	1.0	96.6	84.9	72.9
비교예3	-	1.0	1.0	95.6	86.0	76.3
실시예1	0.01	-	1.0	96.2	87.5	78.7
실시예2	0.1	-	1.0	95.9	87.7	78.9
실시예3	0.3	-	1.0	95.2	84.8	71.9

실시예4	0.5	-	-	96.1	86.2	74.6
실시예5	0.1	1.0	1.0	95.4	87.3	78.2

[0100] 표 2 및 도 3에서 확인할 수 있듯이, 기능성 첨가제로 제 1 전극피막 첨가제인 HN-004를 단독으로 첨가한 실시예 4는 기능성 첨가제를 첨가하지 않은 비교예 1와 전반적으로 상온에서의 출력 성능이 유사한 수준을 유지하는 것을 확인할 수 있었다.

[0101] 또한, 기능성 첨가제로 제 1 전극피막 첨가제와 함께 음극피막 첨가제인 VC를 첨가한 실시예 1 내지 실시예 3은 기능성 첨가제를 첨가하지 않은 비교예 1과 상온에서의 출력 성능이 유사하거나 일부 향상된 것을 확인할 수 있었다.

[0102] 특히, 기능성 첨가제로 제 1 전극피막 첨가제와 함께 음극피막 첨가제인 VC를 각각 0.1wt%와 1.0wt% 첨가한 실시예 2는 비교예 1에 비하여 상온에서의 출력 성능이 전반적으로 향상된 것을 확인할 수 있었고, 제 1 전극피막 첨가제를 첨가하지 않으면서 음극피막 첨가제인 VC를 단독으로 첨가한 비교예 2 및 음극피막 첨가제인 VC와 제 2 전극피막 첨가제인 $LiPO_2F_2$를 첨가한 비교예 3에 비해서도 상온에서의 출력 성능이 전반적으로 향상된 것을 확인할 수 있었다.

[0103] 그리고, 기능성 첨가제로 제 1 전극피막 첨가제 및 음극피막 첨가제와 함께 제 2 전극피막 첨가제인 $LiPO_2F_2$를 첨가한 실시예 5도 비교예 1 내지 비교예 3에 비하여 상온에서의 출력 성능이 전반적으로 향상된 것을 확인할 수 있었다.

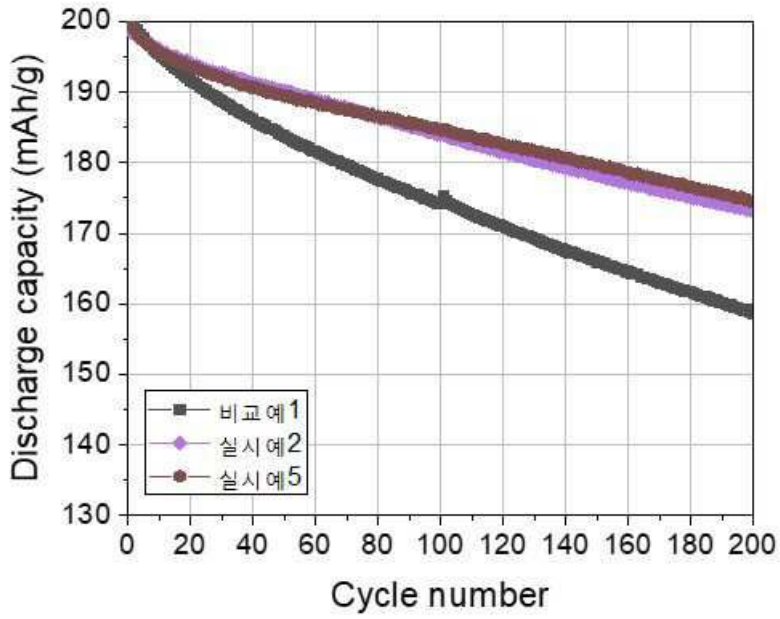
[0105] 따라서, 상기의 실험들에서 알 수 있듯이 고온 수명 특성 및 상온 출력 특성 측면에서 본 발명에서 제시하는 제 1 전극피막 첨가제인 HN-004를 0.01 ~ 0.5wt, 바람직하게는 제 1 전극피막 첨가제는 전해액 중량 대비 0.1wt%로 첨가되는 것이 좋다는 것을 확인할 수 있었다.

[0106] 특히, 기능성 첨가제로 제 1 전극피막 첨가제인 HN-004와 함께 음극피막 첨가제인 VC을 단독으로 첨가하거나 제 2 전극피막 첨가제인 $LiPO_2F_2$를 함께 첨가하는 경우에 고온 수명 특성 및 상온 출력 특성을 상당히 향상시킬 수 있다는 것을 확인할 수 있었다.

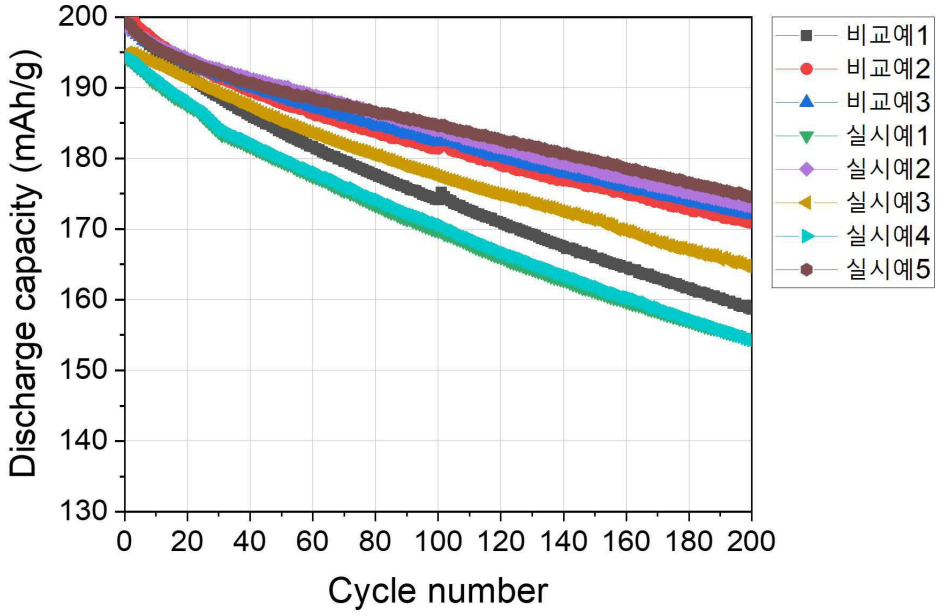
[0108] 본 발명을 첨부 도면과 전술된 바람직한 실시예를 참조하여 설명하였으나, 본 발명은 그에 한정되지 않으며, 후술되는 특허청구범위에 의해 한정된다. 따라서, 본 기술분야의 통상의 지식을 가진 자라면 후술되는 특허청구범위의 기술적 사상에서 벗어나지 않는 범위 내에서 본 발명을 다양하게 변형 및 수정할 수 있다.

도면

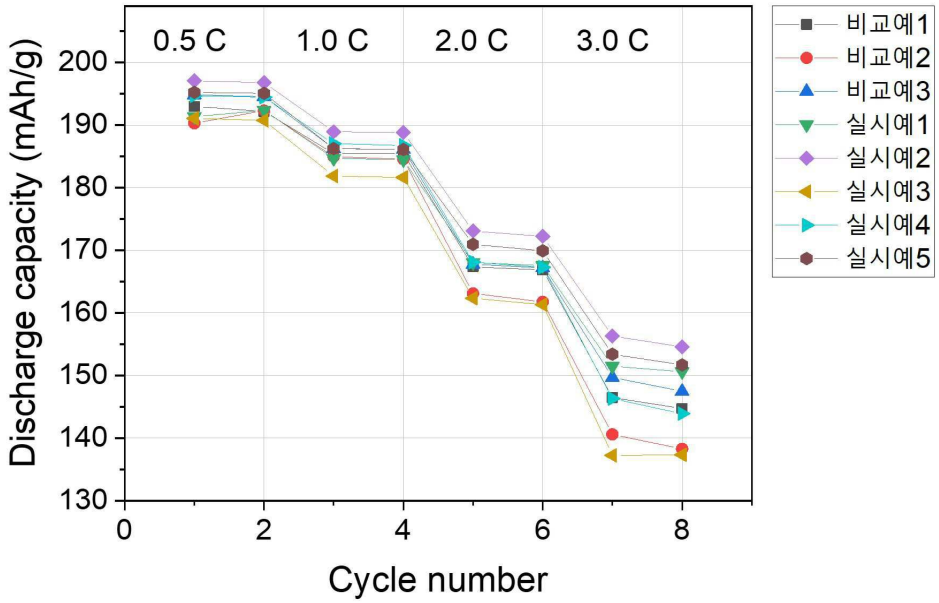
도면1


Discharge capacity (mAh/g)
Cycle number
비교예1
실시예2
실시예5

도면2


Discharge capacity (mAh/g)
Cycle number
비교예1
비교예2
비교예3
실시예1
실시예2
실시예3
실시예4
실시예5

도면3


0.5 C
1.0 C
2.0 C
3.0 C
Discharge capacity (mAh/g)
Cycle number
200
190
180
170
160
150
140
130
0
2
4
6
8
비교예1
비교예2
비교예3
실시예1
실시예2
실시예3
실시예4
실시예5