



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2021-0133033
(43) 공개일자 2021년11월05일

- | | |
|---|---|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 10/0567 (2010.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 10/44 (2006.01) H01M 4/505 (2010.01)
H01M 4/525 (2010.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
H01M 10/0567 (2013.01)
H01M 10/052 (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2020-0051706
(22) 출원일자 2020년04월28일
심사청구일자 2020년04월28일</p> | <p>(71) 출원인
금오공과대학교 산학협력단
경상북도 구미시 대학로 61 (양호동)
충남대학교산학협력단
대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)</p> <p>(72) 발명자
정현민
대전광역시 유성구 노은동로234번길 5-30
김정동
대구광역시 달서구 장기로 242 우방드림시티 102동 803호
(뒷면에 계속)</p> <p>(74) 대리인
특허법인 플러스</p> |
|---|---|

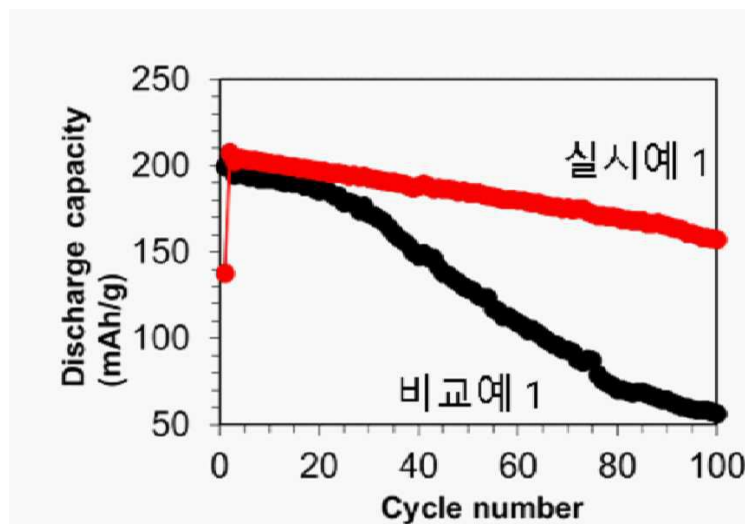
전체 청구항 수 : 총 14 항

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

(57) 요약

본 발명은 리튬 이차전지용 전해액 첨가제 및 이를 포함하는 리튬 이차전지에 관한 것으로, 본 발명에 따르면 리튬 이차전지용 과니켈형 양극 소재의 계면 안정성을 향상시키고, 우수한 전기화학적 성능과 함께 증가된 사이클 보존율을 구현할 수 있는 리튬 이차전지를 제공할 수 있고, 별도의 추가 공정 없이도 기존 리튬 이차전지에 간편하게 적용되어 향상된 성능을 구현할 수 있어 경제적인 측면에서 매우 유리하다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 10/446 (2013.01)

H01M 4/505 (2013.01)

H01M 4/525 (2013.01)

(72) 발명자

송승완

세종특별자치시 다솜로 290 (어진동, 한뜰마을3단지) 304-401

한지수

경기도 군포시 산본천로 119-9 주공11단지아파트 1109동 1003호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1345315355

과제번호 NRF-2018R1D1A1B07050068

부처명 교육부

과제관리(전문)기관명 한국연구재단

연구사업명 기본연구지원사업

연구과제명 에너지 저장소자 응용을 위한 고분극 고분자 개발 및 나노구조 제어

기 여 율 60/100

과제수행기관명 금오공과대학교

연구기간 2018.06.01 ~ 2021.02.28

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711099329

과제번호 2019R1A2C1084024

부처명 과학기술정보통신부

과제관리(전문)기관명 한국연구재단

연구사업명 이공분야기초연구사업

연구과제명 안전한 에너지저장장치용 불연성 유기계 전해액 시스템 개발 및 계면반응기작 연구

기 여 율 40/100

과제수행기관명 충남대학교 산학협력단

연구기간 2019.09.01 ~ 2020.02.28

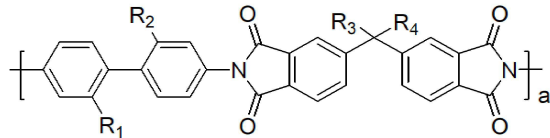
명세서

청구범위

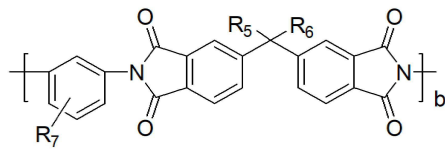
청구항 1

하기 화학식1 및 화학식2의 반복단위를 포함하는 폴리이미드 공중합체를 포함하는 리튬 이차전지용 전해액 첨가제:

[화학식1]



[화학식2]



상기 화학식1 및 화학식2에서,

R_1 내지 R_6 은 각각 독립적으로 CH_3-xF_x 또는 F이고, 상기 x는 1 내지 3에서 선택되는 정수이고;

R_7 은 카르복실기, 히드록시기, 술폰산기, 인산기 또는 산무수물기이고;

a 및 b는 각 반복단위에 대한 몰분율로 $0 < a < 1$, $0 < b < 1$ 이고, $a+b=1$ 이다.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 화학식1 및 화학식2에서, 상기 R_1 내지 R_6 은 각각 독립적으로 CH_3-xF_x 이고, 상기 x는 1 또는 2의 정수이고;

상기 R_7 은 카르복실기인, 리튬 이차전지용 전해액 첨가제.

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 폴리이미드 공중합체의 중량평균분자량은 10,000 내지 200,000g/mol인, 리튬 이차전지용 전해액 첨가제.

청구항 4

과니켈형 양극재료를 포함하는 양극;

음극재료를 포함하는 음극; 및

리튬염, 비수성 유기용매 및 제 1항의 리튬 이차전지용 전해액 첨가제를 포함하는 전해액; 을 포함하는 리튬 이차전지.

청구항 5

제 4항에 있어서,

상기 전해액은,

총 중량을 기준으로, 상기 리튬 이차전지용 전해액 첨가제를 0.01 내지 10중량%로 포함하는 것인, 리튬 이차전

지.

청구항 6

제 4항에 있어서,

상기 비수성 유기용매는,

환형 카보네이트계 용매, 선형 카보네이트계 용매 또는 이들의 조합인, 리튬 이차 전지.

청구항 7

제 4항에 있어서,

상기 전해액은,

LiPF_6 , LiBF_4 , LiClO_4 , LiSbF_6 , LiAsF_6 , $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$, $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{SO}_3\text{C}_2\text{F}_5)_2$, $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$, LiCF_3SO_3 , $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$, $\text{LiC}_6\text{H}_5\text{SO}_3$, LiSCN , LiAlO_2 , LiAlCl_4 , $\text{LiN}(\text{C}_x\text{F}_{2x+1}\text{SO}_2)(\text{C}_y\text{F}_{2y+1}\text{SO}_2)$ (여기서, x 및 y 는 각각 독립적으로 자연수임), LiCl , LiI 및 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 에서 선택되는 하나 이상의 리튬염; 및

에틸렌카보네이트, 디메틸카보네이트, 디에틸카보네이트 및 에틸메틸카보네이트에서 선택되는 하나 이상의 비수성 유기용매; 를 포함하는 것인, 리튬 이차전지.

청구항 8

제 4항에 있어서,

상기 과니켈형 양극재료는,

리튬니켈코발트망간옥사이드, 리튬니켈코발트옥사이드, 리튬니켈코발트알루미늄옥사이드 및 리튬니켈옥사이드에서 선택되는 것인, 리튬 이차전지.

청구항 9

제 4항에 있어서,

상기 과니켈형 양극재료가,

니켈이 50 내지 100중량%로 포함된 것인, 리튬 이차전지.

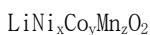
청구항 10

제 4항에 있어서,

상기 과니켈형 양극재료는,

하기 화학식A로 표시되는 삼성분계 층상구조 산화물인, 리튬 이차전지:

[화학식A]



상기 화학식A에서,

$0.5 \leq x \leq 1.0$, $0 \leq y \leq 0.4$ 및 $0 \leq z \leq 0.4$ 이다.

청구항 11

제 4항에 있어서,

상기 음극재료는,

리튬계 재료, 탄소계 재료, 실리콘계 재료 또는 주석계 재료인, 리튬 이차전지.

청구항 12

제 4항에 있어서,

하기 측정방법에 의해 측정된 사이클 보존율(H)이 75%이상인, 리튬 이차전지:

[측정방법]

리튬 금속을 상대전극으로 한 하프셀로 25℃에서 충방전시험을 수행하면서(2.7V 방전전압 컷오프, 4.4V 충전전압 컷오프의 전압범위에서 0.2C로 측정), 초기 방전용량 대비 100 사이클에서의 방전용량을 백분율값으로 계산함.

청구항 13

제 12항에 있어서,

하기 측정방법에 의해 측정된 사이클 보존율(F)이 75%이상인, 리튬 이차전지:

[측정방법]

흑연 금속을 상대전극으로 한 풀셀로 45℃에서 충방전시험을 수행하면서(2.7V 방전전압 컷오프, 4.35V 충전전압 컷오프의 전압범위에서 0.2C로 측정), 초기 방전용량 대비 30 사이클에서의 방전용량을 백분율값으로 계산함.

청구항 14

제 4항에 있어서,

상기 리튬 이차전지는,

충방전 사이클 후, 상기 양극 표면에 SEI피막이 형성되는 것인, 리튬 이차전지.

발명의 설명

기술 분야

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

배경 기술

[0002] 최근 휴대전화, 노트북 퍼스널 컴퓨터 등의 휴대용 전자기기의 발달이나, 전기 자동차(electric vehicle) 또는 하이브리드 전기 자동차(hybrid electric vehicle) 등이 실용화되면서, 고용량의 이차전지의 필요가 기하급수적으로 증가하고 있다. 특히, 이들 제품의 성능은 핵심부품인 이차전지에 의해 좌우되므로 고성능 이차전지에 대한 요구는 대단히 크고, 이는 광범위하게 적용 가능하다.

[0003] 이에, 종래에는 높은 전압에서의 높은 비용량을 제공할 수 있는 개선된 전극재료의 개발에 많은 노력을 기울였다. 개선된 양극재료 중 하나로 리튬 니켈코발트망간옥사이드(NCM)를 들 수 있다. 이는, 리튬코발트옥사이드(LCO, LiCoO_2)와 비교할 때 높은 비용량으로 주목받는다. 특히, 이들의 비용량은 층상구조에서 니켈(Ni) 함량이 증가함에 따라 향상될 수 있다; 60% Ni을 포함하는 과니켈형 NCM 양극 재료는 170 mA h/g 이상의 비용량을 제공할 수 있는데 반해, 종래 LCO는 4.3 V 컷오프의 전압범위에서 보통 140 mA h/g의 비용량을 나타내었다. 그러나, 이와 같은 높은 비용량을 갖는 이점에도 불구하고, 과니켈형 NCM 양극재료는 표면 안정성이 낮고 사이클 특성에 불리함을 갖는다. 또한, 과니켈형 NCM 양극재료를 포함하는 이차전지는 양극 표면에서 쉽게 전해액의 분해가 일어난다. 왜냐하면 표면 안정성이 낮아 비가역적인 전해액 산화가 촉발되고, 양극 표면으로부터 Ni^{4+} 가 Ni^{3+} 로 전환되는 경향이 있기 때문이다. 이로 인해, 양극 표면에 전기화학적으로 분해된 부산물의 지속적인 축적이 일어나도록 한다. 이에 따라, 셀의 저항이 증가하고 사이클 특성 저하를 야기한다. 또한, 과니켈형 NCM 양극재료의 합성을 위한 소성단계에서 사용되는 리튬 전구체로부터 기인한 잔여 리튬류(예, 리튬 하이드록사이드, 리튬 카보네이트 등)는 양극 표면에 남아, 4.0 V 이상의 고전압 셀에서 전기화학적 반응에 의해 분해되고, 또한 이것은 산소, 수소, 및 이산화탄소 등과 같은 가스 부산물을 형성하여 셀의 급격한 팽창을 일으키는 문제점을 발생시킨다. 과니켈형 NCM 양극재료의 이와 같은 내재적인 표면 특성은 리튬 이온전지의 전기화학적 특성과 안정성을 저하시키기 때문에, 과니켈형 NCM 양극재료를 사용하는 리튬 이차전지의 높은 효율을 달성하기 위해서는 반드시 이와 같은 문제점을 극복할 필요가 있다.

[0004] 최근에는 이차전지의 수명특성, 용량 등의 성능을 향상시키기 위한 다양한 첨가제의 사용이 제안되고 있다. 예컨대, 바이사이클로글리옥살 설페이트(bicycloglyoxal sulfate), 디옥사티올렌 디옥사이드(dioxathiolane dioxide) 등을 들 수 있다. 그러나, 이들 첨가제는 더 빠르고 심하게 전해액의 투명도, 색상 등을 변질시켰다. 이러한 현상을 해결하기 위하여, 이차전지에 전해액을 주입하기 전에 저온에 보관하였다가 사용하거나 전해액 주입 직전에 첨가제를 용해시켜 사용하는 방법을 사용할 수는 있지만, 이와 같은 방법은 사용편이성은 물론 경제적이지 못하다.

발명의 내용

해결하려는 과제

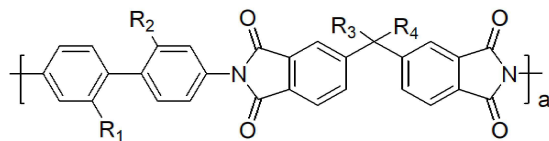
[0005] 본 발명은 리튬 이차전지용 과니켈형 양극소재의 계면 안정성을 향상시키고, 전기화학적 특성 및 과충전 안정성을 크게 개선시킬 수 있는 리튬 이차전지용 전해액 첨가제 및 이를 포함하는 리튬 이차전지를 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0006] 본 발명은 전해액의 투명도, 색상 등의 변질을 야기하지 않고, 초기 상태의 전해액을 장기간 안정적으로 유지하면서, 고전압 충전전압 컷오프 조건에서도 우수한 산화안정성을 구현할 수 있는 리튬 이차전지용 전해액 첨가제 및 이를 포함하는 리튬 이차전지를 제공하기 위한 매우 경제적인 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

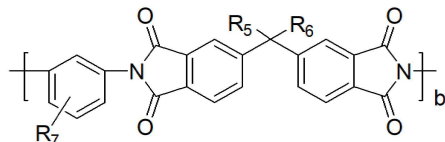
[0007] 상기 목적을 달성하기 위해, 본 발명에서는 하기 화학식1 및 화학식2의 반복단위를 포함하는 폴리이미드 공중합체를 포함하는 리튬 이차전지용 전해액 첨가제가 제공된다.

[0008] [화학식1]



[0009]

[0010] [화학식2]



[0011]

[0012] [상기 화학식1 및 화학식2에서,

[0013] R₁ 내지 R₆은 각각 독립적으로 CH_{3-x}F_x 또는 F이고, 상기 x는 1 내지 3에서 선택되는 정수이고;

[0014] R₇은 카르복실기, 히드록시기, 술폰산기, 인산기 또는 산무수물기이고;

[0015] a 및 b는 각 반복단위에 대한 몰분율로 0<a<1, 0<b<1이고, a+b=1이다.]

[0016] 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차전지용 전해액 첨가제에 있어서, 상기 폴리이미드 공중합체는 상기 화학식1 및 화학식2의 상기 R₁ 내지 R₆이 각각 독립적으로 CH_{3-x}F_x이고, 상기 x는 1 또는 2의 정수이고; 상기 R₇이 카르복실기인 것일 수 있다.

[0017] 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차전지용 전해액 첨가제에 있어서, 상기 폴리이미드 공중합체의 중량평균분자량은 10,000 내지 200,000g/mol인 것일 수 있다.

[0018] 또한, 본 발명에서는 과니켈형 양극재료를 포함하는 양극; 음극재료를 포함하는 음극; 및 리튬염, 비수성 유기용매 및 상술한 리튬 이차전지용 전해액 첨가제를 포함하는 전해액; 을 포함하는 리튬 이차전지가 제공된다.

[0019] 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차전지에 있어서, 상기 전해액은 총 중량을 기준으로, 상기 리튬 이차전지용 전해액 첨가제를 0.01 내지 10중량%로 포함하는 것일 수 있다.

- [0020] 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차전지에 있어서, 상기 비수성 유기용매는 환형 카보네이트계 용매, 선형 카보네이트계 용매 또는 이들의 조합일 수 있다.
- [0021] 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차전지에 있어서, 상기 전해액은 에틸렌카보네이트, 디메틸카보네이트 및 에틸메틸카보네이트 등에서 선택되는 하나 이상의 비수성 유기용매; 및 LiPF_6 , LiBF_4 , LiClO_4 , LiSbF_6 , LiAsF_6 , $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$, $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{SO}_3\text{C}_2\text{F}_5)_2$, $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$, LiCF_3SO_3 , $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$, $\text{LiC}_6\text{H}_5\text{SO}_3$, LiSCN , LiAlO_2 , LiAlCl_4 , $\text{LiN}(\text{C}_x\text{F}_{2x+1}\text{SO}_2)(\text{C}_y\text{F}_{2y+1}\text{SO}_2)$ (여기서, x 및 y 는 각각 독립적으로 자연수임), LiCl , LiI 및 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 등에서 선택되는 하나 이상의 리튬염;을 포함하는 것일 수 있다.
- [0022] 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차전지에 있어서, 상기 과니켈형 양극재료는 리튬니켈코발트망간옥사이드, 리튬니켈코발트옥사이드, 리튬니켈코발트알루미늄옥사이드 및 리튬니켈옥사이드 등에서 선택되는 것일 수 있다.
- [0023] 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차전지에 있어서, 상기 과니켈형 양극재료는 니켈이 50 내지 100중량%로 포함된 것일 수 있다.
- [0024] 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차전지에 있어서, 상기 과니켈형 양극재료는 하기 화학식A로 표시되는 삼성 분계 층상구조 산화물인 것일 수 있다.
- [0025] [화학식A]
- [0026] $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$
- [0027] [상기 화학식A에서,
- [0028] $0.5 \leq x \leq 1.0$, $0 \leq y \leq 0.4$ 및 $0 \leq z \leq 0.4$ 이다.]
- [0029] 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차전지에 있어서, 상기 음극재료는 리튬계 재료, 탄소계 재료, 실리콘계 재료, 또는 주석계 재료 등일 수 있다.
- [0030] 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차전지는 하기 측정방법에 의해 측정된 사이클 보존율(H)이 75%이상인 것일 수 있다.
- [0031] [측정방법]
- [0032] [리튬 금속을 상대전극으로 한 하프셀로 25℃에서 충방전시험을 수행하면서(2.7V 방전전압 컷오프, 4.4V 충전전압 컷오프의 전압범위에서 0.2C로 측정), 초기 방전용량 대비 100 사이클에서의 방전용량을 백분율값으로 계산함.]
- [0033] 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차전지는 상기 사이클 보존율(H)의 범위를 만족함과 동시에 하기 측정방법에 의해 측정된 사이클 보존율(F)이 75%이상인 것일 수 있다.
- [0034] [측정방법]
- [0035] [흑연 금속을 상대전극으로 한 풀셀로 45℃에서 충방전시험을 수행하면서(2.7V 방전전압 컷오프, 4.35V 충전전압 컷오프의 전압범위에서 0.2C로 측정), 초기 방전용량 대비 30 사이클에서의 방전용량을 백분율값으로 계산함.]
- [0036] 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차전지는 충방전 사이클 후, 상기 양극 표면에 SEI피막을 형성함으로써, 리튬 이차전지용 과니켈형 양극소재의 계면 안정성을 향상시킬 수 있다.

발명의 효과

- [0037] 본 발명에 따르면, 고용량 과니켈형 NCM 양극소재를 사용하는 전극-전해액 계면에서 전해액의 분해를 효과적으로 억제하여, 그 계면 안정성을 크게 향상시킬 수 있다. 또한, 이를 채용한 리튬 이차전지는 전기화학적 특성을 놀랍도록 개선시킬 수 있다. 구체적으로, 본 발명에 따른 리튬 이차전지는 첨가제를 사용하지 않은 표준 전해액(비교예1)을 포함하는 리튬 이차전지 대비 현저하게 증가된 사이클 보존율을 구현한다.
- [0038] 본 발명에 따르면, 과니켈형 NCM 양극소재를 사용하는 전극 표면에 SEI피막을 형성하여 고용량 과니켈형 NCM 양극소재가 갖는 열악한 표면 특성을 향상시킨다. 이를 통해 원하지 않는 전기화학적 반응이 양극-전해액 계면에서 발생하는 것을 효과적으로 억제하고, 셀의 내부 압력변화를 감소시킴과 동시에 고전압 충전전압 컷오프 조

건에서도 우수한 산화안정성을 구현할 수 있다. 이와 동시에, 본 발명의 첨가제는 파니켈형 NCM 양극소재의 표면에 존재하는 잔여 리튬류와 선택적으로 결합할 수 있는 산기(R_7)를 갖는 경우, 이들의 화학분해를 효과적으로 억제함으로써, 이로부터 야기될 수 있는 리튬 이차전지의 성능저하를 방지할 수 있어 보다 효과적일 수 있다.

[0039] 본 발명에 따르면, 상온은 물론 이보다 $\sim 20^\circ\text{C}$ 높은 고온의 온도조건에서도 외관의 변질없이 안정적으로 전해액의 조성을 유지할 수 있고, 간편하게 이차전지에 적용되어 향상된 성능을 구현할 수 있어, 이차전지 제작과 관련한 제반 비용을 효과적으로 절감시킬 수 있어 경제적이다.

[0040] 이와 같은 효과의 구현으로, 본 발명에 따르면 고전압 충전전압 컷오프 조건에서도 우수한 산화안정성의 구현은 물론 사이클 특성이 현저하게 향상된 리튬 이차전지를 매우 경제적인 조건으로 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0041] 도1은 본 발명에 따른 실시예1 및 비교예1의 코인 리튬 하프셀의 사이클 특성을 나타낸 것이고,

도2는 본 발명에 따른 실시예2 및 비교예2의 코인 리튬 풀셀의 사이클 특성을 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0042] 이하 실시예를 통해 본 발명에 따른 리튬 이차전지용 전해액 첨가제 및 이를 포함하는 리튬 이차전지에 대하여 더욱 상세히 설명한다. 다만 하기 실시예는 본 발명을 상세히 설명하기 위한 참조일 뿐 본 발명이 이에 제한되는 것은 아니며, 여러 형태로 구현 될 수 있다.

[0043] 또한, 달리 정의되지 않는 한, 모든 기술적 용어 및 과학적 용어는 본 발명이 속하는 당업자 중 하나에 의해 일반적으로 이해되는 의미와 동일한 의미를 갖는다. 본 명세서의 설명에 사용되는 용어는 단지 특정 실시예를 효과적으로 기술하기 위함이고, 본 발명을 제한하는 것으로 의도되지 않는다.

[0044] 종래 고용량 파니켈형 NCM 양극소재를 사용하는 리튬 이차전지의 경우 전해액 첨가제를 포함하지 않거나 열악한 특성의 전해액 첨가제를 포함하여 불균일한 SEI 피막의 형성으로 인해 사이클 특성의 향상을 기대하기 어려웠다. 더욱이, 전해액 첨가제를 포함하는 경우더라도 그 전해액 첨가제로 인해 가혹조건인 고온 또는 고전압 반응시에 양극 표면이 분해되거나 전해액이 산화되어 궁극적으로 비가역 용량이 증가하고 사이클 특성 저하를 야기하였다. 또한, 이와 같은 열화의 문제점은 고용량 파니켈형 NCM 양극소재를 사용하는 경우 더욱 두드러지게 나타났다.

[0045] 이와 같은 배경 하, 본 발명자들은 양극 바인더로서 불소를 포함하는 치환체와 극성 치환체를 동시에 포함하는 폴리이미드 공중합체의 용도를 연구한 바 있다. 허나, 이전 연구에서는 전해액 첨가제로서의 용도에 대하여는 살핀 바 없었다. 연구를 심화한 결과, 본 발명자들은 상술한 구조적 특징을 갖는 폴리이미드 공중합체를 전해액 첨가제로 사용하는 경우, 상술된 열화의 문제점을 개선시킴과 동시에 전해액의 분해를 효과적으로 억제하고, 고온 또는 고전압 조건 하에서 야기될 수 있는 전기화학적 반응이 양극-전해액 계면에서 발생하는 것을 방지함으로써, 셀의 내부 압력변화를 감소시키고, 우수한 산화안정성을 구현할 수 있음을 확인하였다.

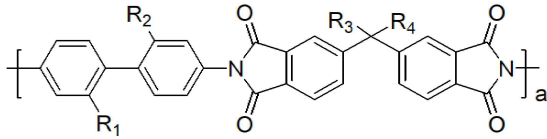
[0046] 이와 같은 기능성 전해액으로서의 효과에 더하여, 본 발명에 따른 폴리이미드 공중합체를 첨가제로 포함하는 전해액을 이용하는 방법은 전지제조 공정 적용면에서도 큰 장점을 갖는다. 구체적으로, 양극 바인더로 본 발명의 폴리이미드 공중합체를 이용하는 경우 양극 코팅 및 건조 등 복잡한 제조 공정을 수반하지만, 본 발명에서와 같이 전해액 첨가제로서 이용하는 경우는 공정 추가 없이 기존 전해액 적용 공정을 그대로 적용할 수 있다. 이에, 공정 단계 및 시간을 크게 절감할 수 있다는 측면에서 경제적으로 매우 유리하다.

[0047] 이하, 본 발명을 구체적으로 설명한다.

[0048] 본 발명의 일 양태는 리튬 이차전지용 전해액 첨가제이다.

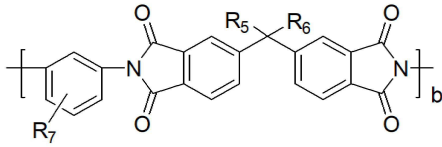
[0049] 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차전지 전해액 첨가제는 하기 화학식1 및 화학식2의 반복단위를 포함하는 폴리이미드 공중합체를 포함하는 것일 수 있다.

[0050] [화학식1]



[0051]

[0052] [화학식2]



[0053]

[0054] [상기 화학식1 및 화학식2에서,

[0055] R₁ 내지 R₆은 각각 독립적으로 CH_{3-x}F_x 또는 F이고, 상기 x는 1 내지 3에서 선택되는 정수이고;

[0056] R₇은 카르복실기, 히드록시기, 술폰산기, 인산기 또는 산무수물기이고;

[0057] a 및 b는 각 반복단위에 대한 몰분율로 0<a<1, 0<b<1이고, a+b=1이다.]

[0058] 고온 또는 고전압 반응시에 양극 표면이 분해되는 것을 억제하기 위한 측면에서, 총계는 상기 화학식2의 상기 R₇이 산기인 것일 수 있다.

[0059] 일 예로, 상기 폴리이미드 공중합체에 있어서, 상기 화학식2의 상기 R₇은 카르복실기(*-COOH), 술폰산기(*-S(=O)OR, 상기 R은 수소, 나트륨 또는 칼륨 등) 또는 인산기(*-O-P(=O)(OR')₂, 상기 R'는 각각 독립적으로 수소, 나트륨 또는 칼륨 등)인 것일 수 있다.

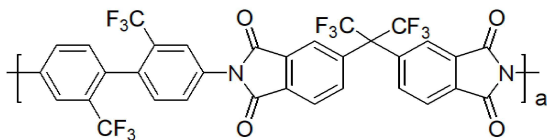
[0060] 일 예로, 상기 폴리이미드 공중합체에 있어서, 상기 화학식2의 상기 R₇은 카르복실기 또는 술폰산기인 것일 수 있다.

[0061] 일 예로, 상기 폴리이미드 공중합체에 있어서, 상기 화학식1 및 화학식2의 상기 R₁ 내지 R₆은 각각 독립적으로 CH_{3-x}F_x이고, 상기 x는 1 또는 2의 정수이고; 상기 R₇은 카르복실기인 것일 수 있다.

[0062] 일 예로, 상기 폴리이미드 공중합체에 있어서, 상기 화학식1 및 화학식2의 상기 R₁ 내지 R₆은 동시에 CF₃이고; 상기 R₇은 카르복실기인 것일 수 있다.

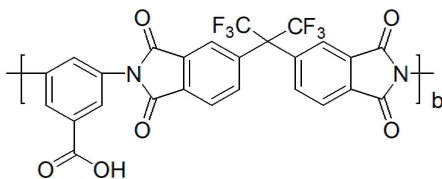
[0063] 일 예로, 상기 폴리이미드 공중합체는 하기 화학식3 및 화학식4의 반복단위를 포함하는 것일 수 있다.

[0064] [화학식 3]



[0065]

[0066] [화학식 4]



[0067]

[0068] [상기 화학식3 및 화학식4에서,

[0069] a 및 b는 각 반복단위에 대한 몰분율로 0<a<1, 0<b<1이고, a+b=1이다.]

- [0070] 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차전지용 전해액 첨가제에 있어서, 상기 폴리이미드 공중합체의 중량평균분자량은 10,000 내지 200,000g/mol인 것일 수 있다. 구체적으로, 상기 중량평균분자량은 25,000 내지 186,000g/mol, 보다 구체적으로 25,000 내지 65,000 g/mol인 것일 수 있다. 이때, 중량평균분자량은 시료를 테트라하이드로퓨란(THF)에 녹여 겔 삼투 크로마토그래피(GPC)를 이용(분석 컬럼: WATERS사의 Styragel HR, 표준 물질: 폴리스티렌(PS))하여 측정된 것이다.
- [0071] 일 예로, 상기 폴리이미드 공중합체는 상술된 중량평균분자량을 만족하되, 상기 화학식1 및 화학식2의 반복단위의 몰비(a/b)가 1 내지 10을 만족하는 것일 수 있다. 구체적으로, 상기 몰비(a/b)는 1 내지 5, 보다 구체적으로 3 내지 5인 것일 수 있다.
- [0072] 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차전지용 전해액 첨가제에 있어서, 상기 리튬 이차전지용 전해액 첨가제는 적어도 하나 또는 둘 이상의 혼합물의 형태로 사용될 수 있음은 물론이다.
- [0073] 또한, 본 발명의 다른 일 양태는 상술된 리튬 이차전지용 전해액 첨가제를 포함하는 전해액을 채용한 리튬 이차전지이다.
- [0074] 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차전지는 과니켈형 양극재료를 포함하는 양극; 음극재료를 포함하는 음극; 및 리튬염, 비수성 유기용매 및 상술한 리튬 이차전지용 전해액 첨가제를 포함하는 전해액; 을 포함하는 것일 수 있다. 이때, 상기 양극재료와 음극재료는 양극활물질과 음극활물질과 등가의 의미를 갖는 것이다.
- [0075] 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차전지는 우수한 사이클 특성을 가지는 고용량 리튬 이차전지일 수 있다. 구체적으로, 본 발명의 리튬 이차전지는 고온 또는 고전압 조건 하에서도 양극 표면이 분해되거나 전해액이 산화되는 것을 효과적으로 억제하고, 우수한 전기화학적 특성을 안정적으로 구현한다.
- [0076] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차전지는 상술한 리튬 이차전지용 전해액 첨가제를 포함하는 전해액을 채용함에 따라 충방전 과정에서 소정 전압이상에 이르면 양극 표면에 안정적인 이온전도성 피막을 형성한다. 이러한 이온전도성 피막은 양극재료로부터 용출되는 금속 이온, 즉 니켈 이온의 분산을 방지하고, 양극과 전해액의 접촉을 방지하여 전해액의 분해반응을 보다 효과적으로 억제한다. 특히, 본 발명의 리튬 이차전지용 전해액 첨가제는 피막을 형성하지 않은 상태에서도 양극으로부터 용출된 금속 이온을 흡착하여 음극으로의 이동을 억제할 수도 있다. 따라서, 과충전시 리튬 이차전지의 안전성을 보다 향상시킬 수 있고, 고온 저장시에도 전해액의 분해반응을 효과적으로 억제하여 사이클 특성이 향상된 리튬 이차전지를 제공할 수 있다.
- [0077] 일 예로, 본 발명의 리튬 이차전지는 양극의 용량값이 150 mA h/g이상으로 우수한 방전용량을 구현할 수 있다. 구체적으로, 상기 양극의 용량값은 180 내지 204 mA h/g일 수 있으며, 보다 구체적으로는 190 내지 200 mA h/g일 수 있다.
- [0078] 일 예로, 본 발명의 리튬 이차전지는 상기 양극의 용량값을 만족하되, 하기 측정방법에 의해 측정된 사이클 보존율(H)이 75%이상인 것일 수 있다.
- [0079] [측정방법]
- [0080] [리튬 금속을 상대전극으로 한 하프셀로 25℃에서 충방전시험을 수행하면서(2.7V 방전전압 컷오프, 4.4V 충전전압 컷오프의 전압범위에서 0.2C로 측정), 초기 방전용량 대비 100 사이클에서의 방전용량을 백분율값으로 계산함.]
- [0081] 일 예로, 본 발명의 리튬 이차전지의 사이클 보존율(H)은 구체적으로 77%이상일 수 있으며, 보다 구체적으로 77 내지 85%범위인 것일 수 있다.
- [0082] 일 예로, 본 발명의 리튬 이차전지는 상기 측정방법에 의해 측정된 사이클 보존율(H)을 만족함과 동시에 하기 측정방법에 의해 측정된 사이클 보존율(F)이 75%이상인 것일 수 있다.
- [0083] [흑연 금속을 상대전극으로 한 풀셀로 45℃에서 충방전시험을 수행하면서(2.7V 방전전압 컷오프, 4.35V 충전전압 컷오프의 전압범위에서 0.2C로 측정), 초기 방전용량 대비 30 사이클에서의 방전용량을 백분율값으로 계산함.]
- [0084] 일 예로, 본 발명의 리튬 이차전지의 사이클 보존율(F)은 구체적으로 77%이상일 수 있으며, 보다 구체적으로 80 내지 85%범위인 것일 수 있다.
- [0085] 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차전지는 상술된 리튬 이차전지 전해액 첨가제를 포함하는 전해액을 채용한

에 따라, 충방전에 의해 양극 표면상에 SEI 피막을 안정적으로 균일하게 형성한다. 이에, 과니켈형 양극소재를 포함하는 양극 표면의 안정성을 보다 향상시킬 수 있다. 통상 4.2V 이상의 충전전압 컷오프에서는 양극-전해액 계면에서의 전기화학적 산화반응과 양극 금속 용출 문제가 야기된다. 그러나, 본 발명에 따른 상술된 폴리이미드 공중합체를 전해액 첨가제로 사용함에 따라 이의 문제를 극적으로 해결할 수 있음 확인하였다. 이와 같은 본 발명의 효과의 현저함은 이하 후술한다.

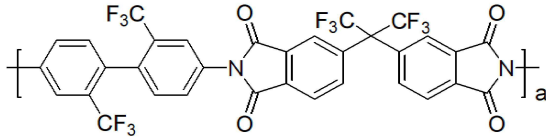
- [0086] 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차전지는 본 발명의 리튬 이차전지는 상술된 폴리이미드 공중합체를 전해액 첨가제로 사용한 양태는 첨가제를 사용하지 않는 표준 전해액을 사용한 양태 대비 극적으로 현저한 사이클 특성을 나타낸다.
- [0087] 일 예로, 본 발명의 리튬 이차전지는 충전전압 컷오프(cut off)가 4.3V 내지 5.0V일 수 있으며, 구체적으로 4.3V 내지 4.8V, 보다 구체적으로 4.4 내지 4.6V일 수 있어 고전압에서 안정성을 확보할 수 있다. 즉, 본 발명에 따르면 고용량 특성을 안정적으로 구현함과 함께 75%이상의 사이클 보존율(H) 및 사이클 보존율(F)을 동시에 구현할 수 있다. 즉, 본 발명의 리튬 이차전지는 우수한 수명 특성을 갖는다.
- [0088] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차전지는 40℃ 내지 100℃ 범위의 작동온도에서 안정적인 전기화학적 특성을 구현할 수 있다. 상기 작동온도는, 구체적으로 30℃ 내지 70℃ 범위가 바람직할 수 있으나, 상기 작동온도는 제한되지 않는다.
- [0089] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차전지는 셀의 내부 압력변화를 감소시킬 수 있어, 과충전시 리튬 이차전지의 두께 증가율에 보다 이점을 제공할 수 있다.
- [0090] 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차전지에 있어서, 상기 전해액은 총 중량을 기준으로, 상기 리튬 이차전지용 전해액 첨가제를 0.01 내지 10중량%로 포함하는 것일 수 있으며, 구체적으로는 0.1 내지 5중량%, 보다 구체적으로는 0.5 내지 3중량%로 포함하는 것일 수 있다. 상술한 범위로 리튬 이차전지용 전해액 첨가제를 사용하는 경우 양극 표면에 보다 안정적인 이온전도성 피막을 형성하여 전해액의 분해반응을 억제할 수 있어 좋다.
- [0091] 이하, 본 발명의 리튬 이차전지의 각 구성에 대하여 설명한다.
- [0092] 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차전지는 리튬염, 비수성 유기용매 및 상술된 리튬 이차전지용 전해액 첨가제를 포함하는 전해액을 포함한다.
- [0093] 일 예로, 상기 비수성 유기용매는 환형 카보네이트계 용매, 선형 카보네이트계 용매 또는 이들의 조합일 수 있다.
- [0094] 일 예로, 상기 환형 카보네이트계 용매는 에틸렌카보네이트, 프로필렌카보네이트, 부틸렌카보네이트, 비닐렌카보네이트, 비닐에틸렌카보네이트, 플루오르에틸렌카보네이트 또는 이들의 조합을 들 수 있다.
- [0095] 일 예로, 상기 선형 카보네이트계 용매는 디메틸카보네이트, 디에틸카보네이트, 디프로필카보네이트, 에틸메틸카보네이트, 메틸프로필카보네이트, 메틸이소프로필카보네이트, 에틸프로필카보네이트 또는 이들의 조합을 들 수 있다.
- [0096] 일 예로, 상기 환형 카보네이트계 용매 및 선형 카보네이트계 용매의 혼합물을 상기 비수성 유기용매로 사용하는 경우 보다 향상된 전기 전도율을 갖는 전해액을 제공할 수 있어 보다 바람직하게 사용될 수 있다. 이때, 상기 혼합물 형태의 비수성 용매는 환형 카보네이트계 용매:선형 카보네이트계 용매를 9:1 내지 1:9의 부피비로 혼합하여 사용할 수 있다. 목적에 따라 다양한 양태로의 변형은 가능하며, 선형 카보네이트계 용매를 보다 과량 사용하는 것이 점도 및 사용성에 보다 바람직할 수 있다.
- [0097] 일 예로, 상기 전해액은 에틸렌카보네이트, 디메틸카보네이트 및 에틸메틸카보네이트에서 선택되는 하나 이상의 비수성 유기용매; LiPF_6 , LiBF_4 , LiClO_4 , LiSbF_6 , LiAsF_6 , $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$, $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$, $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$, LiCF_3SO_3 , $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$, $\text{LiC}_6\text{H}_5\text{SO}_3$, LiSCN , LiAlO_2 , LiAlCl_4 , $\text{LiN}(\text{C}_x\text{F}_{2x+1}\text{SO}_2)(\text{C}_y\text{F}_{2y+1}\text{SO}_2)$ (여기서, x 및 y는 각각 독립적으로 자연수임), LiCl , LiI 및 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 등에서 선택되는 하나 이상의 리튬염; 및 상기 화학식1 및 화학식2의 반복단위를 포함하는 폴리이미드 공중합체;를 포함하는 것일 수 있다.
- [0098] 일 예로, 상기 폴리이미드 공중합체의 바람직한 양태는 상술한 바와 같고, 상기 전해액 총 중량을 기준으로 0.01 내지 10중량%로 포함될 수 있으며, 구체적으로는 0.1 내지 5중량%, 보다 구체적으로는 0.5 내지 3중량%로 포함될 수 있다.

- [0099] 일 예로, 상기 전해액에서 상기 리튬염은 0.1 내지 20.0M농도로 존재할 수 있고, 구체적으로는 0.3 내지 5.0M, 보다 구체적으로는 0.5 내지 1.5M농도로 존재할 수 있다. 이와 같은 농도를 만족하는 경우 전해액 성능을 향상시키고, 전해액의 점도 및 리튬 이온의 이동성에 불리함이 없다.
- [0100] 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차전지에 있어서, 상기 과니켈형 양극재료는 리튬니켈코발트망간옥사이드, 리튬니켈코발트옥사이드, 리튬니켈코발트알루미늄옥사이드 및 리튬니켈옥사이드 등에서 선택되는 것일 수 있다.
- [0101] 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차전지에 있어서, 상기 과니켈형 양극재료는 니켈이 50 내지 100중량%로 포함된 것일 수 있으며, 구체적으로는 50 내지 95중량%, 보다 구체적으로는 60 내지 90중량%로 포함된 것일 수 있다.
- [0102] 일 예로, 상기 과니켈형 양극재료는 리튬니켈코발트망간옥사이드일 수 있으며, 구체적으로는 하기 화학식A로 표시되는 삼성분계 층상구조 산화물일 수 있다.
- [0103] [화학식A]
- [0104] $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$
- [0105] [상기 화학식A에서,
- [0106] $0.5 \leq x \leq 1.0$, $0 \leq y \leq 0.4$ 및 $0 \leq z \leq 0.4$ 이다.]
- [0107] 일 예로, 상기 과니켈형 양극재료는 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 일 수 있다.
- [0108] 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차전지에 있어서, 상기 음극재료는 리튬계 재료, 탄소계 재료, 실리콘계 재료 또는 주석계 재료 등일 수 있다.
- [0109] 일 예로, 상기 리튬계 재료는 리튬 금속이거나, 알루미늄, 주석, 마그네슘, 인듐, 칼슘, 티타늄, 바나듐 또는 이들의 조합을 포함하는 리튬합금일 수 있다. 또한, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 등과 같은 리튬티타늄산화물의 양태도 포함할 수 있다.
- [0110] 일 예로, 상기 탄소계 재료는 연화탄소(soft carbon), 경화탄소(hard carbon), 천연 흑연, 인조 흑연, 키시흑연(kish graphite), 열분해 탄소(pyrolytic carbon), 액정피치계 탄소섬유(mesophase pitch based carbon fiber), 탄소나노튜브, 탄소와이어, 탄소 미소구체(meso-carbon microbeads), 액정피치(mesophase pitches), 석유계 코크스, 석탄계 코크스 또는 이들의 조합 등일 수 있다.
- [0111] 일 예로, 상기 실리콘계 재료는 실리콘 (Si), 실리콘산화물(SiO_x) 및 상기 탄소계 재료중 하나 또는 둘 이상과의 조합인 실리콘-카본 복합재 및 실리콘산화물-카본 복합재 등일 수 있다.
- [0112] 일 예로, 상기 주석계 재료는 주석 (Sn), 주석산화물(SnO_x) 및 상기 탄소계 재료 중 하나 또는 둘 이상과의 조합인 주석-카본 복합재 및 주석산화물-카본 복합재 등일 수 있다.
- [0113] 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차전지에 있어서, 상기 양극 또는 음극은 상술된 양극재료 또는 음극재료와 함께 바인더, 필요한 경우 증점제, 도전제 등에서 선택되는 조합을 용매에 분산시켜 전극 슬러리 조성물을 제조하고, 이 슬러리 조성물을 전극 집전체에 도포 및 건조하여 제조될 수 있다. 양극 집전체로는 흔히 알루미늄 또는 알루미늄 합금 등을 사용할 수 있고, 음극 집전체로는 흔히 구리 또는 구리 합금 등을 사용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 또한, 상기 양극 집전체 및 음극 집전체의 형태로는 포일이나 메시 형태일 수 있다.
- [0114] 일 예로, 상기 바인더는 전극재료의 페이스트화, 전극재료와의 상호 접착, 집전체와의 접착, 전극재료의 팽창 및 수축에 대한 완충작용 등의 역할을 하는 물질이다. 이의 비한정적인 일 예로는 본 발명의 폴리이미드 공중합체는 물론 폴리비닐리덴플루오라이드(PVdF), 폴리헥사플루오로프로필렌-폴리비닐리덴플루오라이드의 공중합체(PVdF/HFP)), 폴리(비닐아세테이트), 폴리비닐알코올, 폴리에틸렌옥사이드, 폴리비닐피롤리돈, 알킬레이티드폴리에틸렌옥사이드, 폴리비닐에테르, 폴리(메틸메타크릴레이트), 폴리(에틸아크릴레이트), 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐클로라이드, 폴리아크릴로니트릴, 폴리비닐피리딘, 스티렌-부타디엔고무 및 아크릴로니트릴-부타디엔고무 등에서 선택되는 것일 수 있다.
- [0115] 일 예로, 상기 바인더는 각 전극 슬러리 조성물 총 중량에 대하여, 1 내지 50중량%, 구체적으로는 2 내지 20중량%, 보다 구체적으로는 3 내지 10중량%로 포함될 수 있다. 상기 범위를 만족하는 경우 본 발명에서 목적하는 효과를 달성할 수 있는 면에서 효과적이나, 이는 비한정적인 일예일 뿐 상기 수치범위에 제한받지 않는다.

특히, 본 발명의 일 양태에 따른 바인더의 경우는 통상 사용되는 바인더에 비하여 소량 함유되더라도 충분히 목적하는 바를 구현할 수 있는 점에서 유리한 특성을 가진다.

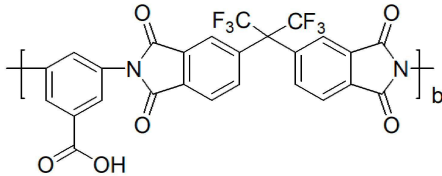
- [0116] 일 예로, 상기 도전재는 전극에 도전성을 부여하기 위해 사용되는 것으로서, 비한정적인 일 예로는 흑연계 도전재, 카본 블랙계 도전재, 카본 섬유, 카본나노튜브, 카본나노와이어, 금속계 도전 및 금속 화합물계 도전재 등을 들 수 있다.
- [0117] 일 예로, 상기 증점제는 슬러리 조성물의 점도조절을 위해 사용되는 것으로서, 비한정적인 일 예로는 카르복시메틸 셀룰로오스, 하이드록시메틸 셀룰로오스, 하이드록시에틸 셀룰로오스 및 하이드록시프로필 셀룰로오스 등에서 선택되는 것일 수 있다.
- [0118] 일 예로, 상기 용매는 N-메틸-2-피롤리돈(NMP), 디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드, N,N-디메틸아미노프로필아민, 에틸렌옥사이드 및 테트라히드로퓨란 등에서 선택되는 비수용매일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0119] 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차전지는 충방전 사이클 후, 상기 양극 표면에 SEI피막을 형성함으로써, 리튬 이차전지용 과니켈형 양극소재의 계면 안정성을 향상시킬 수 있다. 상기 SEI피막은 본 발명의 리튬 이차전지용 전해액 첨가제로부터 유도된 것으로, 과충전시 전해액의 분해반응을 억제하고, 고온 또는 고전압에서 사이클 특성을 개선시킬 수 있다.
- [0120] 본 발명의 고전압 리튬 이차전지는 다양한 양태의 이차전지로 제작가능하며, 이의 비한정적인 일 예로는 리튬 금속 이차전지, 리튬 이온 이차 전지, 리튬 폴리머 이차 전지, 리튬 이온 폴리머 이차 전지, 리튬 금속 전고체 전지 또는 리튬 이온 전고체 전지 등을 들 수 있다.
- [0121] 또한, 본 발명의 고전압 리튬 이차전지는 코인형 외에 각형, 원통형, 파우치형 등 다양한 형상으로 제작 가능하다.
- [0122] 또한, 본 발명의 고전압 리튬 이차전지는 고용량, 고출력 및 높은 안전성을 동시에 만족시킴으로써, 소형 디바이스의 전원 또는 중대형 디바이스의 전원으로 사용되는 다수의 전지 셀들을 포함하는 중대형 전지모듈에 단위 전지로 유리하게 사용될 수 있다. 이러한 디바이스의 비한정적인 일 예로는, 모바일 전자기기, 웨어러블 전자기기, 전지적 모터에 의해 동력을 받아 움직이는 파워 툴(power tool); 전기자동차(Electric Vehicle, EV), 하이브리드 전기자동차, 플러그-인 하이브리드 전기자동차 등을 포함하는 전기차; 전기 자전거, 전기 스쿠터등을 포함하는 전기이륜차; 전기 골프 카트(electric golf cart); 전력 저장 장치(Energy Storage System); 등을 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0123] 이하 실시예를 통해 본 발명의 리튬 이차전지용 전해액 첨가제 및 이를 포함하는 리튬 이차전지에 대하여 더욱 상세히 설명한다. 다만, 하기 실시예에는 본 발명을 상세히 설명하기 위한 하나의 참조일 뿐 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니며, 여러 형태로 구현될 수 있다.
- [0124] 또한, 달리 정의되지 않은 한, 모든 기술적 용어 및 과학적 용어는 본 발명이 속하는 당업자 중 하나에 의해 일반적으로 이해되는 의미와 동일한 의미를 갖는다. 본 명세서에서 설명에 사용되는 용어는 단지 특정 실시예를 효과적으로 기술하기 위함이고 본 발명을 제한하는 것으로 의도되지 않는다. 또한, 명세서에서 특별히 기재하지 않은 첨가물의 단위는 중량%일 수 있다.
- [0125] (제조예1)
- [0126] 6-FDA/TFDB/DABA 단량체가 각각 5:4:1 몰비로 조합된 폴리이미드 공중합체를 제조하였다. TFDB (2,2'-bis(trifluoromethyl)-[1,1'-biphenyl]-4,4'-diamine, 19.1g, 59.6mmol, Aldrich) 및 6-FDA (4,4'-(Hexafluoroisopropylidene)diphthalic anhydride, 33.1g, 74.5mmol, Aldrich)를 90ml의 DMF(N,N'-dimethylformamide)에 용해하고, DABA(3,5-Diaminobenzoic acid, 2.30g, 14.9mmol, Aldrich)를 DMF 50ml에 용해한 것을 질소분위기 하에서 둥근 플라스크에 넣고 0℃에서 5시간 동안 혼합하였다. 온도는 상온(25℃)까지 승온시키고 17시간 동안 교반하였다. 이후, 아세트산 무수물(Acetic anhydride) 40 ml와 피리딘(pyridine) 29 ml를 넣고 교반하여 폴리아믹산 용액을 만들고 80℃에서 24시간 동안 교반하였다. 이후 상온에서 냉각하고 증류수가 담긴 비이커에 적하하여 침전시켰다. 이를 여과 및 세척한 다음 120℃에서 건조하여 하기 화학식3으로 표시되는 반복단위 및 화학식4로 표시되는 반복단위를 포함하는 폴리이미드 공중합체(a/b=4, 중량평균분자량=55,000 g/mol)를 제조하였다.

[0127] [화학식 3]



[0128]

[0129] [화학식 4]



[0130]

[0131] (실시예1)

[0132] 표준 전해액(1M LiPF₆/EC/EMC (3:7 부피비))에 상기 제조예1의 폴리이미드 공중합체를 2중량% 첨가하여, 전해액을 제조하였다. 과니켈형 LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂를 양극재료 80중량%, 폴리비닐리덴플루오라이드(PVdF) 10중량%와 카본블랙 도전재 10중량% 혼합물을 사용하여 제조한 양극을 작업전극으로, 리튬 금속 음극을 상대전극으로, 상기 전해액을 사용하여, 코인 리튬 하프셀을 제작하였다.

[0133] (실시예2)

[0134] 상기 실시예1과 동일한 양극 및 전해액을 사용하되, 리튬 금속 음극 대신 흑연 음극을 상대전극으로 한 코인 리튬 풀셀을 제작하였다.

[0135] (비교예1)

[0136] 상기 실시예1과 동일한 양극을 작업전극으로, 리튬 금속 음극을 상대전극으로, 첨가제가 포함되지 않은 표준 전해액(1M LiPF₆/EC/EMC (3:7 부피비))만을 사용하여, 코인 리튬 하프셀을 제작하였다.

[0137] (비교예2)

[0138] 상기 비교예1과 동일한 양극 및 전해액을 사용하되, 상기 리튬 금속 음극 대신 흑연 음극을 상대전극으로 한 코인 리튬 풀셀을 제작하였다.

[0139] (물성측정방법)

[0140] 1. 사이클 특성

[0141] 상기 실시예 및 비교예의 코인 리튬 하프셀과 코인 리튬 풀셀을 이용하여 하기 조건으로 충방전 사이클 특성을 평가하였다.

[0142] 구체적으로, 코인 리튬 하프셀을 상온(25℃)에서 2.7 V 방전전압 컷오프와 4.4 V 충전전압 컷오프의 전압범위에서 0.2C의 조건으로 충방전 사이클 특성(100 사이클)을 측정하였다. 또한, 초기 방전용량 대비 100 사이클에서의 방전용량을 백분율값으로 계산한 값을 사이클 보존율로 정의하였다.

[0143] 구체적으로, 코인 리튬이온 풀셀을 고온(45℃)에서 2.7 V 방전전압 컷오프와 4.35 V 충전전압 컷오프의 전압범위에서 0.2C의 조건으로 충방전 사이클 특성(30 사이클)을 측정하였다. 또한, 초기 방전용량 대비 30 사이클에서의 방전용량을 백분율값으로 계산한 값을 사이클 보존율로 정의하였다.

[0144] 상기 방법으로 측정된 사이클 특성에 대한 결과는, 하기 도1 및 도2에 도시하였다.

[0145] 하기 도1에 도시한 바와 같이, 첨가제가 포함된 전해액을 사용한 본 발명의 실시예1의 경우 고전압 충전전압 조건임에도 불구하고 양극의 용량값이 202 mA h/g 내지 157 mA h/g임을 확인할 수 있었다. 또한, 100회 사이클에서의 사이클 보존율이 77% 로, 크게 향상된 충방전 사이클 특성을 구현함을 확인할 수 있었다.

[0146] 또한 하기 도2에 도시한 바와 같이, 첨가제가 포함된 전해액을 사용한 본 발명의 실시예2의 경우 고온 및 고전압 충전전압 조건임에도 불구하고 양극의 용량값이 213 mA h/g 내지 171 mA h/g임을 확인할 수 있었다. 또한,

30회 사이클에서의 사이클 보존율이 80%로, 크게 증가한 용량값을 구현함을 확인할 수 있었다.

[0147] 반면, 표준 전해액을 사용한 비교예1의 경우 약 20 사이클 이후부터 급격한 방전용량의 변화를 보인다는 것을 확인할 수 있었다. 이와 같은 결과는 고전압 충전조건에서 양극 표면에 반응성이 큰 Ni^{4+} 가 형성되고 전해액의 전기화학적 산화를 촉발하여 전해액 분해와 함께 금속 용출이 일어나 결국 양극 구조 퇴화가 일어나기 때문으로 예상된다.

[0148] 또한, 상기 실시예 및 비교예의 전해액이 포함된 파우치셀의 두께를 측정하고, 초기 셀의 두께 대비 250 사이클 후의 두께 변화를 백분율값으로 계산한 값을 두께 증가율로 정의하였다(하기 식1 참조).

[0149] [식1]

[0150] 두께 변화율 = (250 사이클 후, 셀의 두께 - 초기 셀의 두께) / 초기 셀의 두께 $\times 100$

[0151] 2. 전기화학적 거동 분석

[0152] 전기화학적 거동은 선형 스윕 전압전류법(LSV)에 의해 각 전해액을 분석하였다. 전기화학적 거동은 3.5 to 4.5 V (vs. Li/Li^+) 범위에서 10 mV s^{-1} 의 스캔속도를 갖는 전기화학적 워크스테이션(Biologic, SP-300)으로 측정하였다. 상술된 LSV에 의하여 양극 안정성을 평가하였다.

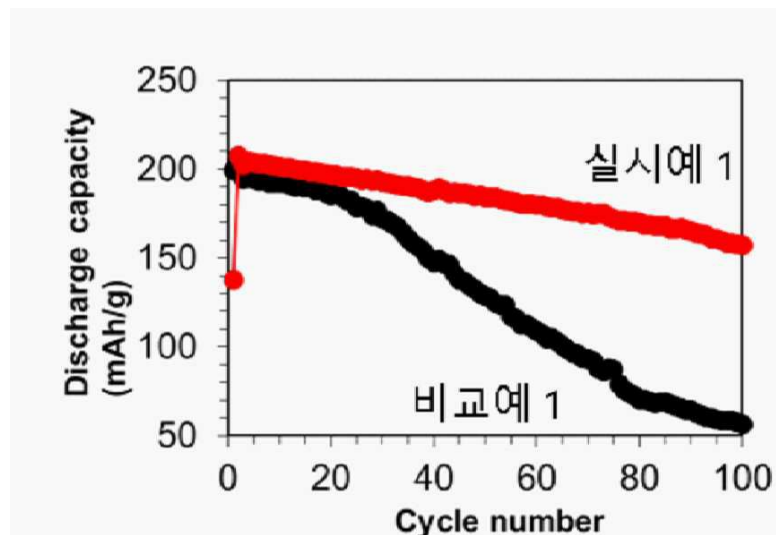
[0153] 3. 니켈 용해도 분석

[0154] 상기 실시예 및 비교예의 코인 리튬 하프셀과 코인 리튬 풀셀의 양극으로부터 용해된 니켈을 정량하기 위하여, 전해액을 취하여 유도결합 플라즈마 질량분석기 (Plasma mass spectrometry (ICP-MS, Aurora 60, Bruker)로 분석하였다.

[0155] 이상에서 살펴본 바와 같이 본 발명의 실시예에 대해 상세히 기술되었지만, 본 발명이 속하는 기술분야에 있어서 통상의 지식을 가진 사람이라면, 첨부된 청구범위에 정의된 본 발명의 기술적 사상을 벗어나지 않는 범위 내에서 본 발명을 여러 가지로 변형하여 실시할 수 있을 것이다. 따라서 본 발명의 앞으로의 실시예들의 변경은 본 발명의 기술을 벗어날 수 없을 것이다.

도면

도면1



도면2

