



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0048784  
(43) 공개일자 2022년04월20일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
H01M 10/0567 (2010.01) H01M 10/052 (2010.01)  
H01M 10/42 (2014.01) H01M 4/505 (2010.01)  
H01M 4/525 (2010.01)
- (52) CPC특허분류  
H01M 10/0567 (2013.01)  
H01M 10/052 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2020-0132073  
(22) 출원일자 2020년10월13일  
심사청구일자 없음
- (71) 출원인  
현대자동차주식회사  
서울특별시 서초구 현릉로 12 (양재동)  
기아 주식회사  
서울특별시 서초구 현릉로 12 (양재동)  
충남대학교산학협력단  
대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)
- (72) 발명자  
김고은  
충청북도 청주시 흥덕구 오송읍 만수길 31-5, 301호  
오승민  
인천광역시 연수구 신송로118번길 6, 113동 203호 (송도풍림아이원1단지아파트)  
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인  
특허법인 신세기

전체 청구항 수 : 총 10 항

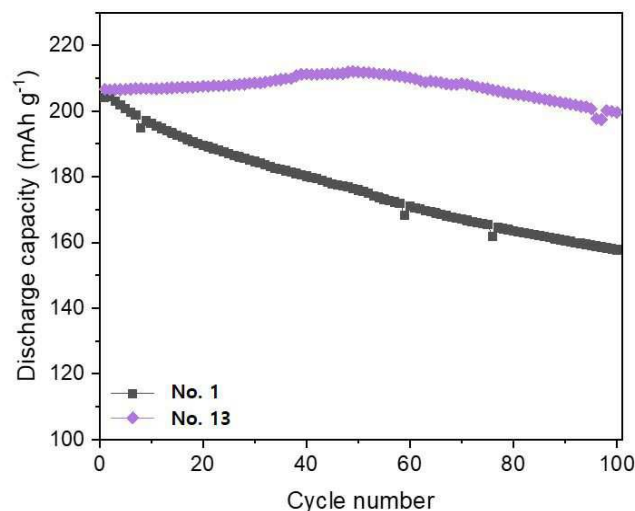
(54) 발명의 명칭 리튬 이차전지용 전해액 및 이를 포함하는 리튬 이차전지

(57) 요약

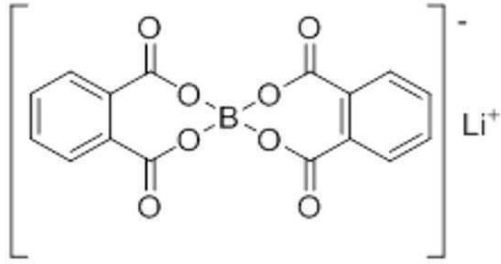
본 발명은 리튬 이차전지의 수명특성을 향상시킬 수 있는 리튬 이차전지용 전해액 및 이를 포함하는 리튬 이차전지에 관한 것이다.

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

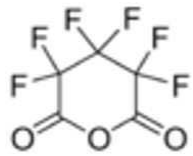
대표도 - 도1



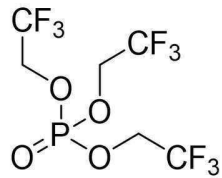
차전지용 전해액으로서, 상기 기능성 첨가제는 하기의 [식 1]로 표현되는 Lithium bis(phtalato)borate인 제 1 고전압 첨가제, 하기의 [식 2]로 표현되는 Hexafluoroglutaric anhydride인 제 2 고전압 첨가제 및 하기의 [식 3]로 표현되는 phosphoric acid tris(2,2,2-trifluoroethyl)ester인 제 3 고전압 첨가제로 이루어진 군에서 선택되는 1종 또는 2종 이상이 혼합된 고전압 첨가제를 포함하는 것을 특징으로 한다.



..... [식 1]



..... [식 2]



..... [식 3]

(52) CPC특허분류

**H01M 10/4235** (2013.01)

**H01M 4/505** (2013.01)

**H01M 4/525** (2013.01)

(72) 발명자

**이윤성**

경기도 수원시 권선구 동수원로145번길 23, 413동 1103호 (수원아이파크시티4단지)

**이준기**

경기도 수원시 팔달구 덕영대로697번길 47, 305동 1704호 (화서3단지주공아파트)

**반성호**

경기도 화성시 동탄문화센터로 38, 418동 1703호 (솔빛마을서해그랑블아파트)

**송승완**

세종특별자치시 다솜로 290, 304동 401호 (한뜰마을3단지)

**정경준**

대전광역시 유성구 온천북로33번길 21-28, 301호 (한솔타운)

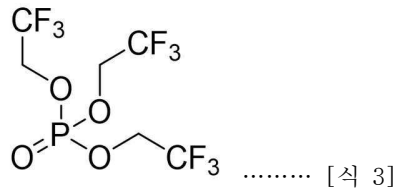
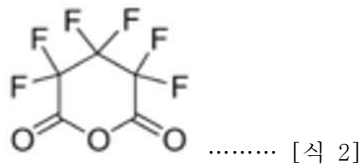
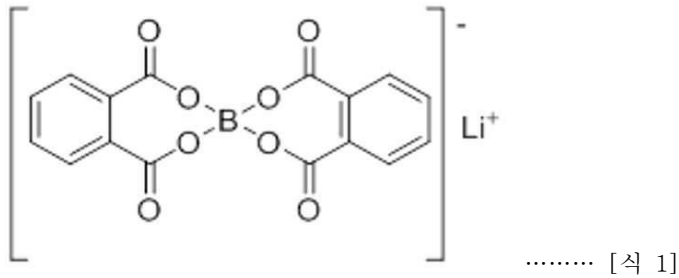
## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

리튬염, 용매 및 기능성 첨가제로 이루어지는 리튬 이차전지용 전해액으로서,

상기 기능성 첨가제는 하기의 [식 1]로 표현되는 Lithium bis(phthalato)borate인 제 1 고전압 첨가제, 하기의 [식 2]로 표현되는 Hexafluoroglutaric anhydride인 제 2 고전압 첨가제 및 하기의 [식 3]로 표현되는 phosphoric acid tris(2,2,2-trifluoroethyl)ester인 제 3 고전압 첨가제로 이루어진 군에서 선택되는 1종 또는 2종 이상이 혼합된 고전압 첨가제를 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 전해액.



#### 청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 고전압 첨가제의 총 첨가량은 전해액 중량 대비 0.5 ~ 3.0wt%인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 전해액.

#### 청구항 3

청구항 2에 있어서,

상기 고전압 첨가제 중 제 1 고전압 첨가제의 첨가량은 전해액 중량 대비 0.5 ~ 1.0wt%이고,

제 2 고전압 첨가제의 첨가량은 전해액 중량 대비 0.25 ~ 1.0wt%이며,

제 3 고전압 첨가제의 첨가량은 전해액 중량 대비 0.5 ~ 1.0wt%인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 전해액.

#### 청구항 4

청구항 1에 있어서,

상기 기능성 첨가제는 Vinylene Carbonate(VC)인 음극피막 첨가제를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차 전지용 전해액.

#### 청구항 5

청구항 4에 있어서,

상기 음극피막 첨가제는 전해액 중량 대비 0.5 ~ 3.0wt% 첨가되는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 전해액.

#### 청구항 6

청구항 1에 있어서,

상기 리튬염은  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiCl}$ ,  $\text{LiBr}$ ,  $\text{LiI}$ ,  $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ ,  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ,  $\text{LiCF}_3\text{CO}_2$ ,  $\text{LiAsF}_6$ ,  $\text{LiSbF}_6$ ,  $\text{LiAlCl}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ ,  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ ,  $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ ,  $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ ,  $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ ,  $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ ,  $\text{Li}(\text{SO}_2\text{F})_2\text{N}$  (LiFSI) 및  $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ 로 이루어진 군에서 선택되는 1종 또는 2종 이상이 혼합된 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 전해액.

#### 청구항 7

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 8

청구항 1의 전해액을 포함하는 리튬 이차전지.

#### 청구항 9

청구항 7에 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 10

청구항 8에 있어서,

상기 양극은 Ni의 함량이 80wt% 이상인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지.

**발명의 설명**

**기술 분야**

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

## 배경 기술

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

[0006] 양극의 고용량화는 양극활물질을 형성하는 Ni-Co-Mn계 산화물의 Ni 함량을 증가시키는 방법인 Ni-rich화를 통하여 이루어지거나 양극 충전전압의 고전압향을 통하여 이루어질 수 있다.

[0007] 그러나, Ni-rich 상태의 Ni-Co-Mn계 산화물은 높은 계면반응성을 갖게 되는 것과 함께 결정구조가 불안정하게 되면서 사이클 중 열화가 가속되어 장수명 성능의 확보가 어려운 문제가 있었다.

[0009] 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

[0011] (특허문헌 0001) 공개특허공보 제10-2019-0092149호 (2019.08.07)

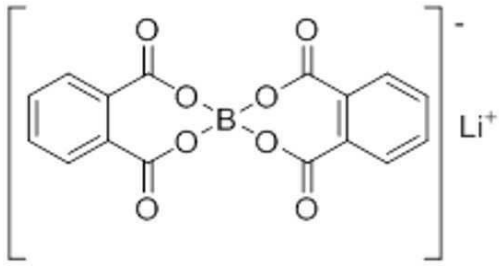
## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

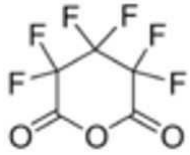
[0012] 본 발명은 리튬 이차전지의 수명특성을 향상시킬 수 있는 리튬 이차전지용 전해액 및 이를 포함하는 리튬 이차전지를 제공한다.

### 과제의 해결 수단

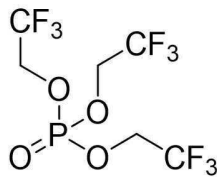
[0014] 본 발명의 일 실시형태에 따른 리튬 이차전지용 전해액은 리튬염, 용매 및 기능성 첨가제로 이루어지는 리튬 이차전지용 전해액으로서, 상기 기능성 첨가제는 하기의 [식 1]로 표현되는 Lithium bis(phthalato)borate인 제 1 고전압 첨가제, 하기의 [식 2]로 표현되는 Hexafluoroglutaric anhydride인 제 2 고전압 첨가제 및 하기의 [식 3]로 표현되는 phosphoric acid tris(2,2,2-trifluoroethyl)ester인 제 3 고전압 첨가제로 이루어진 군에서 선택되는 1종 또는 2종 이상이 혼합된 고전압 첨가제를 포함하는 것을 특징으로 한다.



[0015] ..... [식 1]



[0016] ..... [식 2]



[0017] ..... [식 3]

[0018] 상기 고전압 첨가제의 총 첨가량은 전해액 중량 대비 0.5 ~ 3.0wt%인 것을 특징으로 한다.

[0019] 상기 고전압 첨가제 중 제 1 고전압 첨가제의 첨가량은 전해액 중량 대비 0.5 ~ 1.0wt%이고, 제 2 고전압 첨가제의 첨가량은 전해액 중량 대비 0.25 ~ 1.0wt%이며, 제 3 고전압 첨가제의 첨가량은 전해액 중량 대비 0.5 ~ 1.0wt%인 것을 특징으로 한다.

[0020] 상기 기능성 첨가제는 Vinylene Carbonate(VC)인 음극피막 첨가제를 더 포함한다.

[0021] 상기 음극피막 첨가제는 전해액 중량 대비 0.5 ~ 3.0wt% 첨가되는 것을 특징으로 한다.

[0022] 상기 리튬염은  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiCl}$ ,  $\text{LiBr}$ ,  $\text{LiI}$ ,  $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ ,  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ,  $\text{LiCF}_3\text{CO}_2$ ,  $\text{LiAsF}_6$ ,  $\text{LiSbF}_6$ ,  $\text{LiAlCl}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ ,  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ ,  $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ ,  $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ ,  $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ ,  $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ ,  $\text{Li}(\text{SO}_2\text{F})_2\text{N}$  ( $\text{LiFSI}$ ) 및  $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ 로 이루어진 군에서 선택되는 1종 또는 2종 이상이 혼합된 것을 특징으로 한다.

[0023] 상기 용매는 카보네이트계 용매, 에스터계 용매, 에테르계 용매 또는 케톤계 용매로 이루어진 군에서 선택되는 1종 또는 2종 이상이 혼합된 것을 특징으로 한다.

[0025] 한편, 본 발명의 일 실시형태에 따른 리튬 이차전지는 전술된 전해액을 포함한다. 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.

[0026] 상기 양극은 Ni의 함량이 80wt% 이상인 것을 특징으로 한다.

### 발명의 효과

[0028] 본 발명의 실시예에 따르면, 고전압 첨가제를 포함하는 전해액을 사용하여 4.4V 전해액의 산화안정성을 확보하고, 이에 따라 고전압에서 부반응성을 억제하여 리튬 이차전지의 장기 수명 특성이 향상되는 효과를 기대할 수 있다.

[0029] 그리고, 전해액에 의해 양극 표면의 열화를 억제하고, 음극 피막 안정성을 향상시켜 리튬 이차전지의 수명을 증대시키는 효과를 기대할 수 있다.

[0030] 또한, 고온 및 고전압에서의 수명 안정성을 확보하여 배터리 상품성을 향상시킬 수 있다.

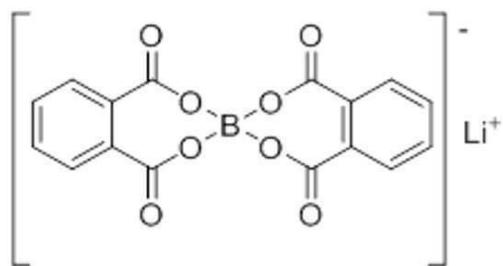
## 도면의 간단한 설명

- [0032] 도 1은 본 발명에 따른 실시예 및 비교예의 충방전 실험 결과를 보여주는 그래프이고,  
 도 2는 본 발명에 따른 실시예 및 비교예의 충방전 전후의 양극 표면을 보여주는 사진이며,  
 도 3은 본 발명에 따른 실시예 및 비교예의 고온 저장 후 그라파이트 음극 표면 전이금속 전착 평가 결과를 보여주는 도면이다.

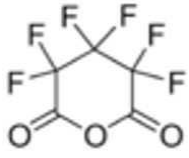
## 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0033] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시예를 더욱 상세히 설명하기로 한다. 그러나 본 발명은 이하에서 개시되는 실시예에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 것이며, 단지 본 실시예들은 본 발명의 개시가 완전하도록 하며, 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이다.
- [0035] 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차전지용 전해액은 리튬 이차전지에 적용되는 전해질을 형성하는 물질로서, 리튬염, 용매 및 기능성 첨가제로 이루어진다.
- [0036] 리튬염은  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiCl}$ ,  $\text{LiBr}$ ,  $\text{LiI}$ ,  $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ ,  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ,  $\text{LiCF}_3\text{CO}_2$ ,  $\text{LiAsF}_6$ ,  $\text{LiSbF}_6$ ,  $\text{LiAlCl}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ ,  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ ,  $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ ,  $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ ,  $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ ,  $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ ,  $\text{Li}(\text{SO}_2\text{F})_2\text{N}$  ( $\text{LiFSI}$ ) 및  $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ 로 이루어진 군에서 선택되는 1종 또는 2종 이상이 혼합된 혼합물일 수 있다.
- [0037] 이때 리튬염은 전해액에서 총량이 0.1 ~ 3.0몰의 농도로 존재할 수 있다.
- [0038] 그리고, 용매는 카보네이트계 용매, 에스테르계 용매, 에테르계 용매 또는 케톤계 용매로 이루어진 군에서 선택되는 1종 또는 2종 이상이 혼합된 것을 사용할 수 있다.
- [0039] 이때 카보네이트계 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, 에스테르계 용매로는  $\gamma$ -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.
- [0040] 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.

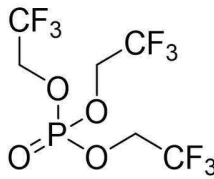
- [0042] 한편, 본 발명의 일 실시예에 따른 전해액에 첨가되는 기능성 첨가제로는 하기의 [식 1]로 표현되는 Lithium bis(phthalato)borate인 제 1 고전압 첨가제, 하기의 [식 2]로 표현되는 Hexafluoroglutaric anhydride인 제 2 고전압 첨가제 및 하기의 [식 3]로 표현되는 phosphoric acid tris(2,2,2-trifluoroethyl)ester인 제 3 고전압 첨가제로 이루어진 군에서 선택되는 1종 또는 2종 이상이 혼합된 고전압 첨가제를 사용할 수 있다.



..... [식 1]



[0044] ..... [식 2]



[0045] ..... [식 3]

[0046] 이때, Lithium bis(phthalato)borate인 제 1 고전압 첨가제는 전해액의 산화안정성을 향상시키고, 고전압에서 양극과 전해액 사이의 계면을 안정화시키는 역할을 하고, 전해액 중량 대비 0.5 ~ 1.0wt%로 첨가되는 것이 바람직하다.

[0047] 그리고, Hexafluoroglutaric anhydride인 제 2 고전압 첨가제는 전해액의 산화안정성을 향상시키고, 양극의 표면을 보호하는 보호층을 형성하여 양극을 안정화시키는 역할을 하며, 전해액 중량 대비 0.25 ~ 1.0wt%로 첨가되는 것이 바람직하다.

[0048] 그리고, phosphoric acid tris(2,2,2-trifluoroethyl)ester인 제 3 고전압 첨가제는 양극 표면에 얇은 보호층을 형성하여 리튬 이차전지의 용량을 향상시키는 역할을 하고, 전해액 중량 대비 0.5 ~ 1.0wt%로 첨가되는 것이 바람직하다.

[0049] 이에 따라 고전압 첨가제의 총 첨가량은 전해액 중량 대비 0.5 ~ 3.0wt%인 것이 바람직하다.

[0050] 만약, 고전압 첨가제의 첨가량이 0.5wt%보다 적은 경우에는 전해액의 산화안정성 향상 효과가 미비하고, 충분한 표면 보호층 형성이 어려워져서 기대되는 효과가 미비한 문제가 있고, 3.0wt%보다 많은 경우에는 과도한 표면 보호층의 형성으로 인해 셀 저항이 커져서 오히려 수명이 저하되는 문제가 발생할 수 있다.

[0052] 한편, 기능성 첨가제로는 음극에 피막을 형성하는 역할을 하는 음극피막 첨가제를 더 첨가할 수 있다. 예를 들어 음극피막 첨가제로는 Vinylene Carbonate(VC)을 사용할 수 있다.

[0053] 이때 음극피막 첨가제는 전해액 중량 대비 0.5 ~ 3.0wt%를 첨가하는 것이 바람직하다. 더욱 바람직하게는 음극피막 첨가제의 첨가량은 1.5 ~ 2.5wt%인 것이 좋다.

[0054] 만약, 음극피막 첨가제의 첨가량이 0.5wt%보다 적은 경우에는 셀의 장기 수명특성이 저하되는 문제가 있고, 3.0wt%보다 많은 경우에는 과도한 표면 보호층의 형성으로 인해 셀 저항이 커져서 배터리 출력이 저하되는 문제가 발생할 수 있다.

[0056] 한편, 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차전지는 전술된 전해액과 함께 양극, 음극 및 분리막으로 이루어진다.

[0057] 양극은 Ni, Co 및 Mn으로 이루어진 NCM계 양극활물질을 포함하여 이루어진다. 특히 본 실시예에서 양극에 포함되는 양극활물질은 Ni을 80wt% 이상 함유하는 NCM계 양극활물질로만 구성되는 것이 바람직하다.

[0058] 그리고, 음극은 탄소(C)계 또는 실리콘(Si)계 중 선택되는 1종 또는 2종 이상의 음극활물질을 포함하여 이루어진다.

[0059] 탄소(C)계 음극활물질은 인조흑연, 천연흑연, 흑연화탄소 섬유, 흑연화 메조카본 마이크로비드, 풀러렌(fullerene) 및 비정질탄소로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 물질을 사용할 수 있다.

[0060] 그리고, 실리콘(Si)계 음극 활물질은 실리콘 산화물, 실리콘 입자 및 실리콘 합금 입자 등을 포함한다.

[0061] 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.

[0062] 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.

[0063] 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.

[0064] 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.

[0066] 이하, 본 발명의 실시예 및 비교예를 통하여 본 발명을 설명한다.

[0067] <실험1> 기능성 첨가제 종류 및 첨가량에 따른 고온(45℃)에서의 충방전특성(Full Cell) 실험

[0068] 전해액에 첨가되는 기능성 첨가제의 종류 및 첨가량에 따른 충방전 특성을 알아보기 위하여 하기의 표 1과 같이 기능성 첨가제의 종류 및 첨가량을 변경하면서 고온(45℃)에서 초기용량 및 100 cycle 후 용량유지율을 측정하였고, 그 결과를 표 1 및 도 1에 나타내었다. 그리고, 전해액에 첨가되는 기능성 첨가제의 첨가에 따른 양극 표면의 보호 효과를 알아보기 위하여 100 cycle 후 양극 표면을 관찰하였고, 그 결과를 도 2에 나타내었다.

[0069] 이때 사이클은 2.7 - 4.35V @ 0.1C 2Cyc + 1C, 45℃로 실시하였고, 전해액을 제조하는데 사용된 리튬염은 0.5M LiPF<sub>6</sub> + 0.5 LiFSI를 사용하였으며, 용매로는 에틸렌 카보네이트(EC):에틸메틸 카보네이트(EMC):디에틸 카보네이트(DEC)를 25:45:30의 부피비로 혼합한 용매를 사용하였다.

[0070] 그리고, 양극으로는 NCM811를 사용하였고, 음극으로는 그래파이트를 사용하였다.

표 1

| 구분     |     | 첨가제 |              |              |              | 초기 용량<br>@1C 1st cyc<br>(mAh/g) | 용량유지율<br>@1C 100cyc<br>(%) |
|--------|-----|-----|--------------|--------------|--------------|---------------------------------|----------------------------|
|        |     | VC  | 제1고전압<br>첨가제 | 제2고전압<br>첨가제 | 제3고전압<br>첨가제 |                                 |                            |
| No. 1  | 비교예 | 2.0 | -            | -            | -            | 204                             | 77.2                       |
| No. 2  | 실시예 | 2.0 | 1.0          | -            | -            | 202                             | 90.0                       |
| No. 3  | 실시예 | 2.0 | -            | 0.25         | -            | 186                             | 78.7                       |
| No. 4  | 실시예 | 2.0 | -            | -            | 0.5          | 214                             | 78.1                       |
| No. 5  | 실시예 | 2.0 | 1.0          | 1.0          | -            | 160                             | 91.3                       |
| No. 6  | 실시예 | 2.0 | 0.5          | -            | 0.5          | 182                             | -                          |
| No. 7  | 실시예 | 2.0 | 1.0          | -            | 1.0          | 192                             | 85.3                       |
| No. 8  | 비교예 | 2.0 | 2.0          | -            | 2.0          | 198                             | 76.1                       |
| No. 9  | 비교예 | 2.0 | 0.5          | 0.1          | 2.0          | 165                             | 75.8                       |
| No. 10 | 실시예 | 2.0 | 0.5          | 0.25         | 0.5          | 185                             | 100.0                      |
| No. 11 | 실시예 | 2.0 | 1.0          | 0.5          | 1.0          | 184                             | 92.0                       |
| No. 12 | 실시예 | 2.0 | 1.0          | 1.0          | 1.0          | 165                             | 94.4                       |
| No. 13 | 실시예 | 2.0 | 1.0          | 0.25         | 0.5          | 206                             | 94.1                       |

[0072] 먼저, 표 1 및 도 1에서 확인할 수 있듯이, 종래의 일반적인 기능성 첨가제인 VC를 사용하면서 본 발명에 따른 고전압 첨가제의 종류 및 첨가량을 변경하면서 사용한 경우(No. 2-7 및 10-13)에, 종래의 일반적인 기능성 첨가

제인 VC만을 사용한 No. 1에 비하여 용량유지율이 향상된 것을 확인할 수 있었다.

[0073] 특히, 기능성 첨가제로 제 1 고전압 첨가제, 제 2 고전압 첨가제 및 제 3 고전압 첨가제를 본 발명에서 제시한 범위로 모두 첨가한 No. 10 내지 13의 경우 No. 1에 비하여 용량유지율이 상당히 향상된 것을 확인할 수 있었다.

[0074] 다만, 본 발명에 따른 고전압 첨가제를 사용하였지만, 그 첨가량이 제시한 범위를 초과한 No. 8 및 9의 경우에는 오히려 No. 1에 비하여 용량유지율이 저하된 것을 확인할 수 있었다.

[0075] 따라서, 기능성 첨가제를 제 1 고전압 첨가제, 제 2 고전압 첨가제 및 제 3 고전압 첨가제 중 선택되는 1종 또는 2종을 첨가하여도 용량유지율의 향상 효과를 기대할 수 있지만, 바람직하게는 3종 모두를 제시한 첨가량의 범위로 첨가하는 것이 바람직하다는 것을 확인할 수 있었다.

[0076] 그리고, 도 2에서 확인할 수 있듯이, No. 1의 경우에는 100 cycle 후 양극 표면에 크랙이 발생된 것을 확인할 수 있었다.

[0077] 그러나, No. 13의 경우에는 100 cycle 후에도 크랙이 발생되지 않았고, 양극 표면에 얇고 균일한 피막이 유지되고 있는 것을 확인할 수 있었다.

[0078] 따라서 기능성 첨가제의 첨가로 인해 양극 표면에 보호막 역할을 하는 균일한 피막이 형성되고, 100 cycle 후에도 균일한 피막이 유지됨에 따라 용량유지율이 향상되는 것으로 유추할 수 있었다.

[0080] <실험2> 전해액 조성에 따른 고온 저장 후 전해액 내 전이금속 용출 평가

[0081] 전해액의 조성에 따라 전해액 내 전이금속 용출 정도를 알아보는 실험(Inductive-coupled plasma-mass spectroscopy, ICP-MS)을 실시하였고, 그 결과를 하기의 표 2에 나타내었다.

[0082] 실험은 No. 1과 NO. 13을 대상으로 실시하였고, 이때 양극으로는 NCM811을 사용하고, 음극으로는 그래파이트를 사용하였고, 전해액을 제조하는데 사용된 리튬염은 0.5M LiPF<sub>6</sub> + 0.5 LiFSI를 사용하였으며, 용매로는 에틸렌 카보네이트(EC):에틸메틸 카보네이트(EMC):디에틸 카보네이트(DEC)를 25:45:30의 부피비로 혼합한 용매를 사용한 풀 셀(Full Cell) 4.35V(SOC100)을 대상으로 45℃에서 14일 동안 보관한 후 전해액에 용출된 전이금속을 측정하였다.

표 2

| 구분     |     | 전이금속 용출(ppb) |      |      |
|--------|-----|--------------|------|------|
|        |     | Ni           | Co   | Mn   |
| No. 1  | 비교예 | 4.14         | 0.57 | 0.85 |
| No. 13 | 실시예 | 2.26         | 0.14 | 0.23 |

[0084] 표 2에서 확인할 수 있듯이, 비교예(No. 1)에 비하여 실시예(No. 13)에서 전이금속의 용출된 양이 현저하게 저감된 것을 확인할 수 있었다.

[0086] <실험3> 전해액 조성에 따른 고온 저장 후 그래파이트 음극 표면 전이금속 전착 평가

[0087] 전해액의 조성에 따라 그래파이트 음극 표면에 전이금속이 전착되는 정도를 알아보는 실험(Raman)을 실시하였고, 그 결과를 도 3에 나타내었다.

[0088] 실험은 No. 1과 NO. 13을 대상으로 실시하였고, 이때 양극으로는 NCM811을 사용하고, 음극으로는 그래파이트를 사용하였다

[0089] 그리고, 사이클은 2.7 - 4.35V @ 0.1C 2Cyc + 1C, 45℃로 실시하였고, 전해액을 제조하는데 사용된 리튬염은 0.5M LiPF<sub>6</sub> + 0.5 LiFSI를 사용하였으며, 용매로는 에틸렌 카보네이트(EC):에틸메틸 카보네이트(EMC):디에틸 카보네이트(DEC)를 25:45:30의 부피비로 혼합한 용매를 사용하였다.

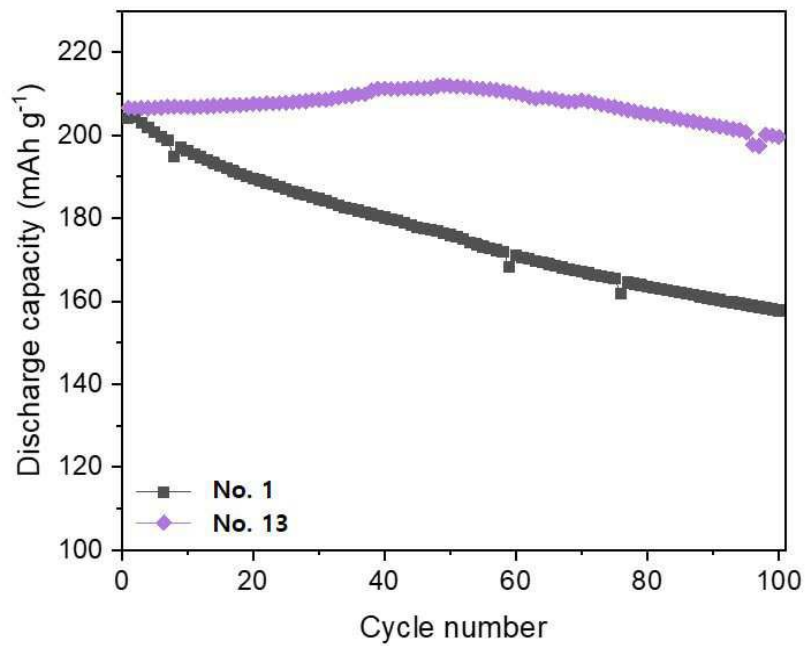
[0090] 그 결과, 도 3에서 확인할 수 있듯이, No. 1에서는 전착된 금속 화합물이 검출된 반면에, No. 13에서는 전착된

금속 화합물이 검출되지 않았다.

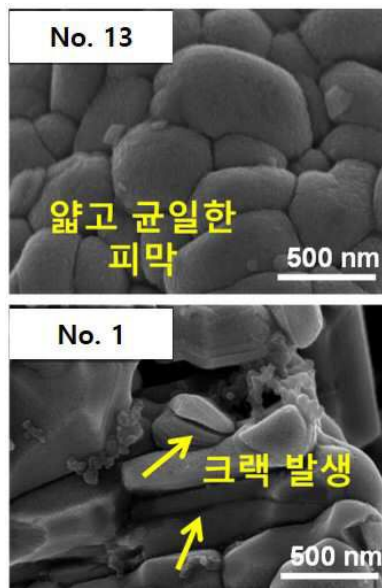
[0092] 본 발명을 첨부 도면과 전술된 바람직한 실시예를 참조하여 설명하였으나, 본 발명은 그에 한정되지 않으며, 후술되는 특허청구범위에 의해 한정된다. 따라서, 본 기술분야의 통상의 지식을 가진 자라면 후술되는 특허청구범위의 기술적 사상에서 벗어나지 않는 범위 내에서 본 발명을 다양하게 변형 및 수정할 수 있다.

## 도면

### 도면1



도면2



도면3

