



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0136746
(43) 공개일자 2022년10월11일

- | | |
|--|--|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 10/0567 (2010.01) H01M 10/052 (2010.01)
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 10-2021-0042801</p> <p>(22) 출원일자 2021년04월01일
심사청구일자 없음</p> | <p>(71) 출원인
현대자동차주식회사
서울특별시 서초구 현릉로 12 (양재동)
기아 주식회사
서울특별시 서초구 현릉로 12 (양재동)
충남대학교산학협력단
대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)</p> <p>(72) 발명자
이준기
경기도 수원시 팔달구 덕영대로697번길 47, 305동 1704호 (화서3단지주공아파트)
이윤성
경기도 수원시 권선구 동수원로145번길 23, 413동 1103호 (수원아이파크시티4단지)
(뒷면에 계속)</p> <p>(74) 대리인
특허법인 신세기</p> |
|--|--|

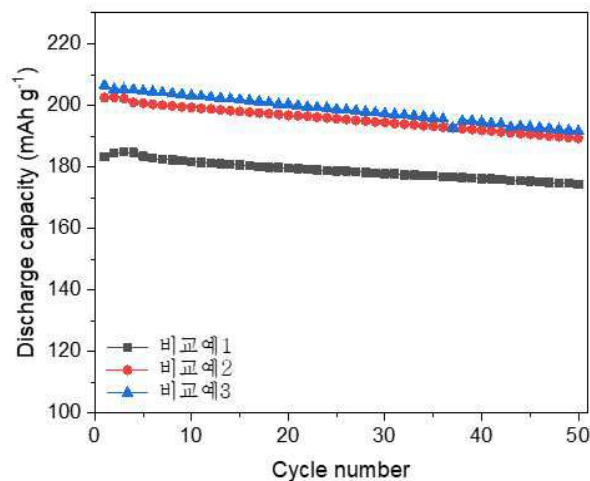
전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 리튬이차전지용 전해액 및 이를 포함하는 리튬이차전지

(57) 요약

리튬이차전지의 전기화학적 특성을 향상시킬 수 있는 전해액 첨가제가 소개된다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 4/505 (2013.01)

H01M 4/525 (2013.01)

H01M 2300/004 (2013.01)

(72) 발명자

반성호

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

오승민

인천광역시 연수구 신송로118번길 6, 113동 203호
(송도풍림아이원1단지 아파트)

김고은

충청북도 청주시 흥덕구 오송읍 만수길 31-5, 301호

송승완

세종특별자치시 다솜로 290, 304동 401호 (한뜰마을3단지)

정경준

대전광역시 유성구 온천북로33번길 21-28, 301호
(한솔타운)

명세서

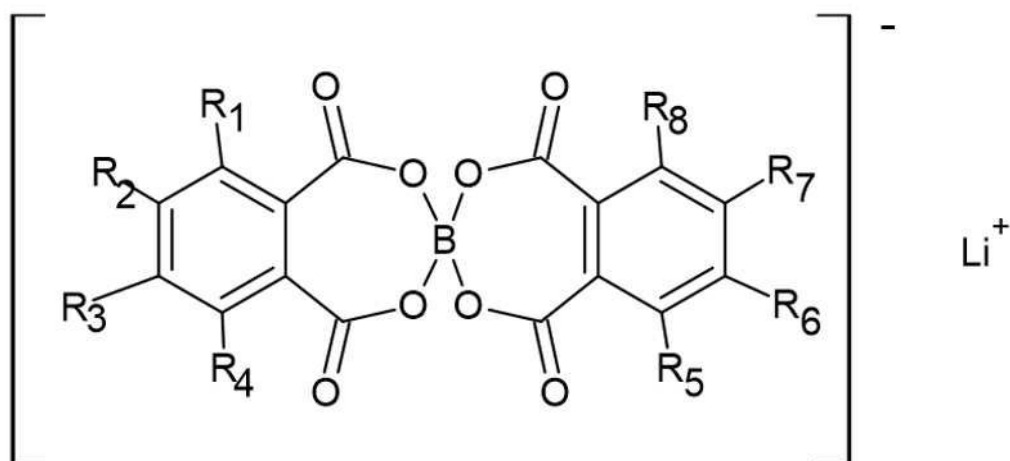
청구범위

청구항 1

전해질염 및 유기용매를 포함하는 리튬이차전지용 전해액으로서,

전해액은 하기 화학식 1로 나타내는 보레이트계 염 화합물을 제1첨가제로 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지용 전해액:

[화학식 1]



화학식 1에서,

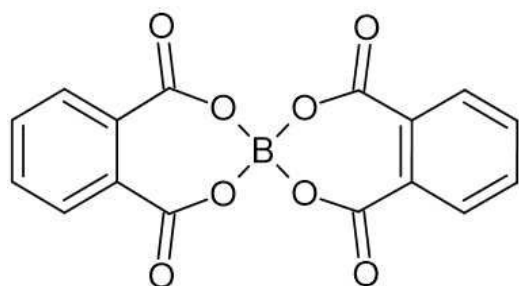
R₁ 내지 R₈은 각각 독립적으로 할로젠 수소, 할로젠 또는 할로젠으로 치환된 탄소수 1내지 5의 알킬기이다.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

보레이트계 염 화합물은 하기 화학식 1a로 나타내는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지용 전해액.

[화학식 1a]

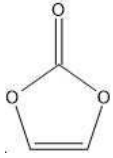


청구항 3

청구항 1에 있어서,

전해액은 하기 화학식 2로 나타내는 화합물을 제2첨가제로 더 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지용 전해액.

[화학식 2]



청구항 4

청구항 1에 있어서,

제1첨가제는 전해액 전체 중량을 기준으로 0.1 ~ 4 wt%로 포함되는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지용 전해액.

청구항 5

청구항 3에 있어서,

제2첨가제는 전해액 전체 중량을 기준으로 0.1 ~ 10 wt%로 포함되는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지용 전해액.

청구항 6

청구항 1에 있어서,

전해질염은 LiPF_6 , LiBF_4 , LiClO_4 , LiCl , LiBr , LiI , $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$, LiCF_3SO_3 , $\text{LiCF}_3\text{OCOO}_2$, $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{OC}$, LiAsF_6 , LiSbF_6 , LiAlCl_4 , LiCH_3SO_3 , LiCF_3SO_3 , $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{OC}_2\text{F}_5)_2$, $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$, $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$, $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$, 및 $\text{Li}(\text{SO}_2\text{F})_2\text{N}$ (LiFSI) 로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상이 혼합된 것을 특징으로 하는 리튬이차전지용 전해액.

청구항 7

청구항 1에 있어서,

전해질염은 0.5M 내지 1.0M의 농도로 포함되는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지용 전해액.

청구항 8

청구항 1에 있어서,

유기용매는 카보네이트계 용매, 에스테르계 용매, 에테르계 용매, 케톤계 용매로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상이 혼합된 것을 특징으로 포함하는 리튬이차전지용 전해액.

청구항 9

양극, 음극, 양극과 음극 사이에 개재된 분리막 및 청구항 1의 전해액을 포함하는 리튬이차전지.

청구항 10

청구항 9 있어서,

청구항 1의 전해액에 VC를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지.

청구항 11

청구항 9 있어서,

양극은 Ni, Co, Mn 을 포함하는 양극활물질로 이루어진 것을 특징으로 하는 리튬이차전지.

청구항 12

청구항 11에 있어서,

Ni, Co, Mn의 비율은 8:1:1인 것을 특징으로 하는 리튬이차전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 리튬이차전지를 구성하는 전해액 및 전해액을 포함하는 리튬이차전지에 관한 것이다. 구체적으로는 리튬이차전지의 전기화학적 특성을 개선할 수 있는 전해액 첨가제에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 리튬이차전지는 양극과 음극에서 리튬이온의 삽입과 탈리가 반복되며 전기에너지를 생성한다. 리튬이차전지는 여러번 재충전하여 재사용이 가능하며, 높은 전압을 가져 여러 전자기기와 전기자동차의 동력원으로 사용되고 있다.

[0004] 전기자동차 상용화의 핵심은 한번의 충전으로 500KM 이상의 주행이 가능하도록 하는 것이다. 전기자동차의 주행 거리는 리튬이차전지의 용량과 밀접한 관계가 있으며, 리튬이차전지의 고용량화가 전기자동차 상용화의 핵심이라고 할 수 있다.

[0005] 리튬이차전지의 고용량화는 양극의 제조에 사용되는 양극활물질의 소재 개발을 통해 가능하며, 특히 양극소재로 각광받고 있는 NCM계 소재에서 Ni의 함량을 증가시켜 리튬이차전지의 고용량화가 가능하다

[0006] 그러나, Ni의 함량이 증가된 NCM계 양극활물질은 Ni의 높은 계면반응성과 NCM 결정구조의 불안정성으로 인해 전지가 사용될수록 열화가 가속되어 장수명 성능 확보가 어렵다는 문제가 있다.

[0007] 이를 해결하기 위해, NCM 양극의 표면을 코팅할 수 있는 첨가제를 전해액에 포함시키거나, NCM 양극의 표면을 도핑하여 리튬이차전지의 전기화학적 성능을 개선하기 위한 여러 연구들이 수행되고 있는 실정이다.

[0009] 상기의 배경기술로서 설명된 사항들은 본 발명의 배경에 대한 이해 증진을 위한 것일 뿐, 이 기술분야에서 통상의 지식을 가진자에게 이미 알려진 종래기술에 해당함을 인정하는 것으로 받아들여져서는 안 될 것이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0011] (특허문헌 0001) KR 10-1264435 B

발명의 내용

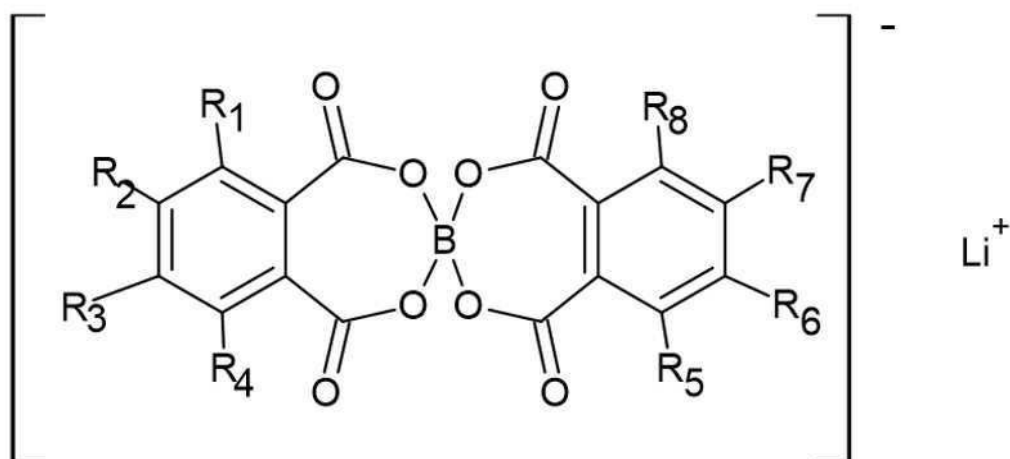
해결하려는 과제

[0012] 본 발명은 이러한 문제점을 해결하기 위하여 제안된 것으로, 리튬이차전지의 전해액에 첨가됨으로써 리튬이차전지의 전기화학적 특성을 개선할 수 있는 전해액 첨가제를 제공하고자 함이다.

과제의 해결 수단

[0014] 상기 목적을 달성하기 위한 리튬이차전지용 전해액은 전해질염 및 유기용매를 포함하며, 전해액은 하기 화학식 1로 나타내는 보레이트계 염 화합물을 제1첨가제로 포함한다.

[0015] [화학식 1]



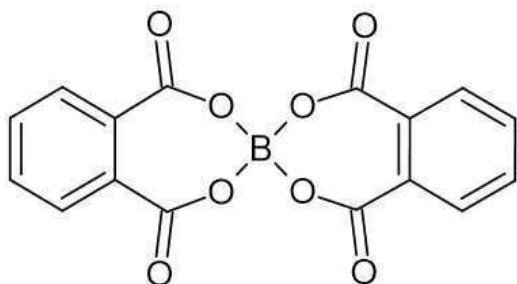
[0016]

[0017] 화학식 1에서,

[0018] R₁ 내지 R₈은 각각 독립적으로 할로젠 수소, 할로젠 또는 할로젠으로 치환된 탄소수 1내지 5의 알킬기이다.

[0019] 보레이트계 염 화합물은 하기 화학식 1a로 나타내는 화합물일 수 있다.

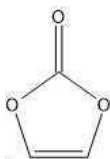
[0020] [화학식 1a]



[0021]

[0022] 전해액은 하기 화학식 2로 나타내는 화합물을 제2첨가제로 더 포함할 수 있다.

[0023] [화학식 2]



[0024]

[0025] 제1첨가제는 전해액 전체 중량을 기준으로 0.1 ~ 4 wt%로 포함될 수 있다.

[0026] 제2첨가제는 전해액 전체 중량을 기준으로 0.1 ~ 10 wt%로 포함될 수 있다.

[0027] 전해질염은 LiPF₆, LiBF₄, LiClO₄, LiCl, LiBr, LiI, LiB₁₀Cl₁₀, LiCF₃SO₃, LiCF₃OCO₂, Li(CF₃SO₂)₃OC, LiAsF₆, LiSbF₆, LiAlCl₄, LiCH₃SO₃, LiCF₃SO₃, LiN(SO₂.OC₂F₅)₂, Li(CF₃SO₂)₂N, LiC₄F₉SO₃, LiB(C₆H₅)₄, 및 Li(SO₂F)₂N (LiFSI) 로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상이 혼합될 수 있다.

[0028] 전해질염은 0.5M 내지 1.0M의 농도로 포함될 수 있다.

[0029] 유기용매는 카보네이트계 용매, 에스테르계 용매, 에테르계 용매, 케톤계 용매로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상이 혼합될 수 있다.

[0031] 상기 목적을 달성하기 위한 리튬이차전지는 양극, 음극, 양극과 음극 사이에 개재된 분리막 및 청구항 1의 전해액을 포함한다.

[0032] 리튬이차전지는 청구항 1의 전해액에 VC를 더 포함할 수 있다.

[0033] 양극은 Ni, Co, Mn 을 포함하는 양극활물질로 이루어질 수 있다.

[0034] Ni, Co, Mn의 비율은 8:1:1일 수 있다.

발명의 효과

[0036] 본 발명에 따르면, 리튬이차전지 양극 표면에 보호막을 형성할 수 있으므로, 양극 계면에서 전해액이 산화하여 분해되는 것을 억제할 수 있고, 보호막에 의해 양극 계면의 안정성이 향상되어 이차전지의 전기화학적 성능이 향상될 수 있다. 특히 4.2V 이상의 전압에서도 안정적인 충방전이 가능하며, 고온 및 고전압에서 수명 안정성을 확보할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0038] 도 1 내지 4는 실험 결과를 나타낸 그래프.

도 5는 실시예4 및 비교예 4의 100사이클 후 양극 SEM 촬영 사진.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0039] 이하, 본 발명에 대해 상세히 설명한다.

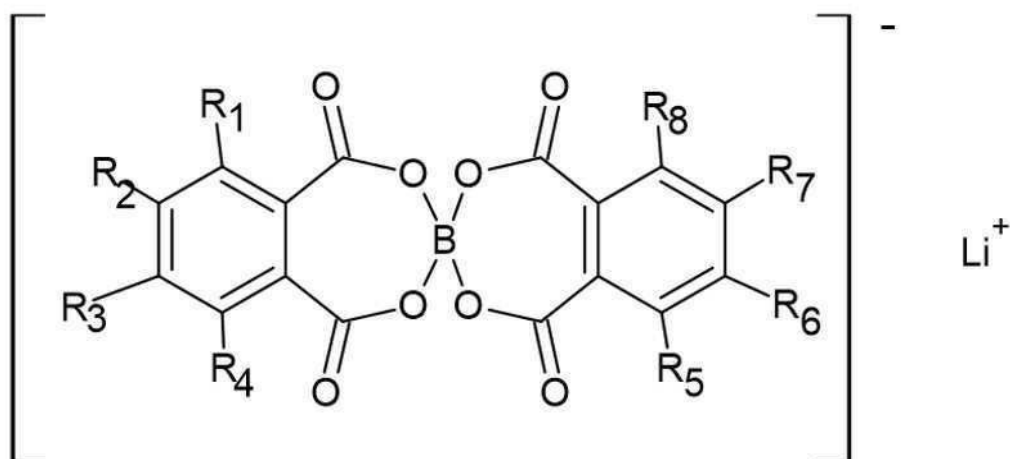
[0041] 리튬이차전지의 초기化成과정에 있어서, 음극 표면과 양극 표면에는 각각 SEI라고 칭하는 얇은 피막이 형성된다. 첨가제는 SEI층을 신속하게 형성시키고 또한 이를 안정하게 유지되도록 하기 위해 사용된다. 특히, 이러한 피막은 음극의 층상 구조의 박리를 억제하고, 음극표면에서 전해액이 직접 반응하는 것을 막아 음극을 안정화할 수 있다.

[0042] 또한, 최근 리튬이차전지 에너지밀도를 증가시키기 위해 NCM 산화물의 Ni 함량을 증가시킨 양극활물질(Ni-rich NCM)을 개발이 추진되고 있는 추세이다. 그런데, Ni-rich NCM의 이론용량은 높다는 장점이 있으나, Ni 함량이 증가하면 용량은 증가하나 구조 무질서도 증가 및 충방전이 반복되며 일어나는 부피변화에 따라 전체적인 전지의 성능이 퇴화하는 문제가 발생한다.

[0043] 따라서, 양극 표면에 SEI를 형성하여 양극-전해액 계면에서 전해액이 산화되는 것을 막고, 니켈금속이 용출되는 것을 차단하여 Ni-rich NCM 소재가 적용된 리튬이차전지의 안정성을 높일 수 있는 것이다.

[0045] 본 발명의 리튬이차전지용 전해액은 전해질염 및 유기용매를 포함하며, 전해액은 하기 화학식 1로 나타내는 보레이트계 염 화합물을 제1첨가제로 포함한다.

[0046] [화학식 1]

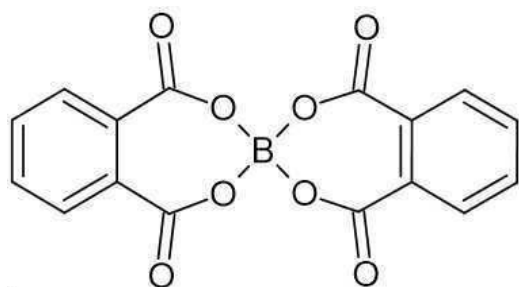


[0047]

[0048] 화학식 1에서, R₁ 내지 R₈은 각각 독립적으로 할로겐 수소, 할로겐 또는 할로겐으로 치환된 탄소수 1내지 5의 알킬기이다.

[0049] 바람직하게는 하기 화학식 1a와 같이 나타낼 수 있다.

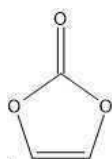
[0050] [화학식 1a]



[0051]

[0052] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬이차전지용 전해액은 화학식 1로 나타내는 보레이트계 염 화합물 외에도 하기 화학식 2로 나타내는 화합물을 제2첨가제로 더 포함할 수 있다.

[0053] [화학식 2]



[0054]

[0055] 화학식 2로 나타내는 화합물은 리튬이차전지용 전해액의 일반적인 첨가제로 쓰이는 VC(Vinyl Carbonate)이다. 제1첨가제를 단독으로 사용하는 경우보다, VC를 제2첨가제로 더 포함하는 경우가 리튬이차전지의 충방전과 관련된 전기화학적 특성증대에 도움이 될 수 있다.

[0056] 위와 같은 제1첨가제 및 제2첨가제는 초기化成단계에서 양극표면에 얇은 피막을 형성하므로 전지의 반복적인 충방전에 따른 성능 저하, 열화를 막을 수 있다는 효과가 있다.

[0057] 제1첨가제인 보레이트계 염 화합물의 전체 함량은 전해액 전체 중량을 기준으로 0.1 ~ 4wt%로 포함되는 것이 바람직하다. 만약, 제1첨가제의 함량이 0.1wt% 미만이면 전극 표면에서 피막 형성이 완전히 이루어지기 어려우며, 4wt%를 초과하면 오히려 너무 두꺼운 피막이 형성될 수 있다.

[0058] 제2첨가제인 VC의 전체 함량은 전해액 전체 중량을 기준으로 0.1 ~ 10 wt%로 포함되는 것이 바람직하다. 만약,

제2첨가제의 함량이 0.1wt% 미만이면 전극 표면에서 피막 형성이 완전히 이루어지기 어려우며, 10wt%를 초과하면 오히려 너무 두꺼운 피막이 형성될 수 있다.

[0059] 그러나, 반드시 이러한 범위로 한정되는 것은 아니며 필요에 따라 적절한 양을 사용할 수 있다.

[0061] 이하에서는, 상기 첨가제를 활용한 리튬이차전지를 제조하여 전기화학적 특성에 대해 실험한 결과를 설명한다.

[0063] 본 발명의 리튬이차전지는 양극, 음극, 양극과 음극 사이에 개재된 분리막 및 전해액을 포함한다.

[0064] 양극은 Ni, Co 및 Mn으로 이루어진 NCM계 양극활물질을 포함하여 이루어지고, 특히 본 실시예에서는 NCM811을 사용하였다. 양극활물질은 LiCoO_2 , LiMnO_2 , LiNiO_2 , $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$, $\text{LiMn}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_4$ (M은 Al, Li 또는 전이 금속), LiFePO_4 등이 사용될 수 있고, 그 외 리튬이차전지에 사용될 수 있는 양극활물질이 모두 사용될 수 있다.

[0065] 양극은 도전재와 바인더를 더 포함하여 이루어질 수 있다.

[0066] 도전재는 전극에 도전성을 부여하기 위해 사용되는 것으로서, 구성되는 전지에 있어서, 화학변화를 야기하지 않고 전자 전도성 재료이면 어떠한 것도 사용이 가능하다. 그 예로 천연 흑연, 인조 흑연, 카본 블랙, 아세틸렌블랙, 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.

[0067] 바인더는 활물질의 입자들을 서로 잘 부착시키거나 전류 집전체에 잘 부착시키는 역할을 하는데, 이는 전극을 기계적으로 안정화시키기 위함이다. 즉, 리튬이온의 삽입과 탈리가 반복적으로 일어나는 과정에서 활물질을 안정적으로 고정하여 활물질과 도전재 사이 결합이 느슨해지는 것을 막는 것이다. 바인더는 폴리비닐알콜, 카르복시메틸셀룰로오스, 히드록시프로필셀룰로오스, 디아세틸셀룰로오스, 폴리비닐클로라이드, 카르복실화된 폴리비닐클로라이드, 폴리비닐플루오라이드, 에틸렌 옥사이드를 포함하는 폴리머, 폴리비닐피롤리돈, 폴리우레탄, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 스티렌부타디엔 러버, 아크릴레이트이드 스티렌부타디엔 러버, 에폭시 수지, 나일론 등을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0069] 음극은 탄소(C)계 또는 실리콘(Si)계 음극활물질 중 어느 하나 이상을 포함하며, 탄소계 음극활물질은 인조흑연, 천연흑연, 흑연화탄소 섬유, 흑연화 메조카본 마이크로비드, 플러렌(fullerene) 및 비정질탄소로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 물질을 사용할 수 있고, 실리콘계 음극활물질은 SiO_x , 실리콘 탄소 복합체 중 어느 하나의 물질을 사용할 수 있다. 특히 본 실시예에서는 리튬전극을 이용해 반쪽전지를 제조해 실험하거나, 그라파이트(Graphite) 음극활물질을 사용하여 완전전지를 제조해 실험하였다.

[0070] 음극은 양극과 마찬가지로 바인더와 도전재를 더 포함할 수 있다.

[0071] 전해액은 유기용매와 첨가제로 이루어져있다.

[0072] 유기용매는 카보네이트계 용매, 에스테르계 용매, 에테르계 용매 또는 케톤계 용매로 이루어진 군에서 선택되는 1종 또는 2종 이상이 혼합된 것일 수 있다.

[0073] 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 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.

[0074] 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.

- [0076] 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.
- [0077] 또한, 전해액으로 구성된 리튬이차전지 외 고분자 고체전해질, 산화물 고체전해질 또는 황화물 고체전해질 등이 단독으로 구성된 전고체 리튬이차전지, 또는 전해액과 고분자 고체전해질, 산화물 고체전해질 또는 황화물 고체전해질 등이 혼합된 고체전해질로 구성된 전고체 리튬이차전지, 또는 수용액 기반 수계 리튬이차전지 등 사용될 수 있는 모든 이차전지에 제1첨가제인 보레이트계 염 화합물, 제2첨가제인 VC가 단독 또는 혼합하여 사용될 수 있다.
- [0079] **비교예 및 실시예에 해당하는 전지의 제조 및 실험**
- [0081] <양극의 제조>
- [0082] 양극의 제조를 위해 PVdF를 NMP에 용해시켜 바인더 용액을 제조하였다.
- [0083] 양극활물질과 도전제로 사용되는 케첸블랙을 바인더 용액에 혼합하여 슬러리를 제조하고, 슬러리를 알루미늄 포일의 양면에 도포한 후 건조하였다.
- [0084] 그 뒤 압연 공정과 건조 공정을 거치고, 알루미늄 전극을 초음파 용접하여 양극을 제조하였다. 압연 공정에서 두께는 120-150 μm 가 되도록 조절하였다.
- [0085] 이 때, 양극활물질로 Ni, Co, Mn을 8:1:1로 혼합한 소재인 $\text{Li}_{1+x}[\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}]\text{O}_2$ ($-0.5 < x < 0$)를 사용하였다.
- [0087] <음극의 제조>
- [0088] 음극의 제조를 위해 제조한 바인더 용액과 음극활물질을 혼합하여 슬러리를 제조하고, 슬러리를 알루미늄 포일의 양면에 도포한 후 건조하였다.
- [0089] 그 뒤 압연 공정과 건조 공정을 거치고, 니켈 전극을 초음파 용접하여 음극을 제조하였다. 압연 공정에서 두께는 120-150 μm 가 되도록 조절하였다.
- [0090] 이 때, 음극활물질로 그래파이트를 사용하였다.
- [0092] 반쪽전지를 제조할 때는 리튬전극을 음극으로 사용하였다.
- [0094] <전해액의 제조>
- [0095] 유기용매로 EC(ethylene carbonate), EMC(ethylmethyl carbonate), DEC(diethyl carbonate)를 25:45:30 부피비로 혼합한 것을 사용하였으며, 리튬염으로는 0.5M LiPF_6 , 0.5M LiFSI 를 용매에 용해하여 전해액을 주입하였다. 또한, 각 실시예에 따라 유기용매에 화학식 1a로 나타내는 제1첨가제의 비율을 상이하게 첨가하였으며, 제2첨가제를 전해액 전체 중량을 기준으로 2wt%를 함께 첨가하였다.
- [0096] 이하에서 언급되는 wt%는 전해액 전체 중량을 기준으로 하는 것이다.
- [0098] <코인셀의 제조>
- [0099] 양극과 음극 사이에 분리막을 개재한 후, 이를 권취하여 젤리롤을 제조하였다. 제조된 젤리롤과 전해액을 이용하여 코인셀을 제조하였다.

[0101] 전압별 고온 수명 특성 실험

[0103] <비교예 1> 내지 <비교예 3>

[0104] 상기 나타난 제조 과정과 같이 전지를 제조하였으나, 화학식 1a로 나타내는 제1첨가제는 첨가하지 않았으며 제2첨가제는 2.0wt% 첨가하였다. 양극은 NCM811, 음극은 Li 금속을 이용한, Half Cell을 제조하여 실험하였다.

[0105] <비교예 1>은 방전종지전압과 충전종지전압을 2.7V, 4.2V로 하였고 초기 화성과정에서는 0.1C-Rate 로 2회 충방전을 반복하였고, 이후에는 45℃ 조건에서, 1 C-rate 로 48회 충방전을 반복하였다.

[0106] <비교예 2>는 방전종지전압과 충전종지전압을 2.7V, 4.3V로 하였고 초기 화성과정에서는 0.1C-Rate 로 2회 충방전을 반복하였고, 이후에는 45℃ 조건에서, 1 C-rate 로 48회 충방전을 반복하였다.

[0107] <비교예 3>은 방전종지전압과 충전종지전압을 2.7V, 4.4V로 하였고 초기 화성과정에서는 0.1C-Rate 로 2회 충방전을 반복하였고, 이후에는 45℃ 조건에서, 1.0 C-rate 로 48회 충방전을 반복하였다.

[0109] 충전종지전압을 다르게 하며, 1 사이클에서의 용량과 50 사이클에서의 용량유지율을 측정하였다.

[0111] [표 1]은 이에 대한 결과이며, 도 1은 이에 대한 결과를 나타낸 그래프이다.

표 1

	첨가제	전압(V)	초기 용량(mAh/g)	용량유지율(%)
	VC			
비교예 1	2.0	4.2	203	94.4
비교예 2	2.0	4.3	214	93.5
비교예 3	2.0	4.4	221	92.8

[0115] 실험결과에 따르면, 충전종지전압이 높아질수록 초기 용량은 증가하는 양상을 보이며, 용량유지율은 낮아지는 양상을 보인다. 충전 전압이 높을수록 에너지밀도가 높아지는 것은 자명한 것이나, 용량유지율이 낮아지는 양상을 보이는 것은, 전압이 높을수록 양극 계면에서 용매가 분해되는 등의 부반응이 일어나기 때문이다. 충전 전압이 높아지면 에너지밀도는 증가한다는 장점이 있으나, 리튬이차전지가 쉽게 열화된다는 단점이 있음을 알 수 있다.

[0117] 전해액 조성별 고온 수명 특성 결과

[0119] <실시예 1> 내지 <실시예 3>

[0120] 상기 나타난 제조 과정과 같이 전지를 제조하였다. 화학식 1a로 나타내는 제1첨가제는 실시예에 따라 함량을 다르게 하였으며, 제2첨가제는 2.0wt%를 첨가하였다. 음극은 Li 금속을 이용한, Half Cell을 제조하여 실험하였다.

[0121] <실시예 1>은 방전종지전압과 충전종지전압을 2.7V, 4.4V로 하였고 초기 화성과정에서는 0.1C-Rate 로 2회 충방전을 반복하였고, 이후에는 45℃ 조건에서, 1 C-rate 로 48회 충방전을 반복하였다.

[0122] <실시예 2>는 방전종지전압과 충전종지전압을 2.7V, 4.4V로 하였고 초기 화성과정에서는 0.1C-Rate 로 2회 충방전을 반복하였고, 이후에는 45℃ 조건에서, 1 C-rate 로 48회 충방전을 반복하였다.

[0123] <실시예 3>은 방전중지전압과 충전중지전압을 2.7V, 4.4V로 하였고 초기 화성과정에서는 0.1C-Rate 로 2회 충방전을 반복하였고, 이후에는 45℃ 조건에서, 1.0 C-rate 로 48회 충방전을 반복하였다.

[0124] 각각 1 사이클에서의 용량과 50 사이클에서의 용량유지율을 측정하였다.

[0126] [표 2]는 이에 대한 결과이며, 도 2는 이에 대한 결과를 나타낸 그래프이다.

표 2

	첨가제		초기 용량(mAh/g)	용량유지율(%)
	VC	제1첨가제		
비교예 3	2.0	-	206	92.8
실시예 1	2.0	1.0	202	96.2
실시예 2	2.0	2.0	222	94.1
실시예 3	2.0	5.0	152	88.1

[0130] 실험결과에 따르면, 제1첨가제를 사용하지 않은 비교예 3과 실시예 1 내지 3을 비교하였을 때, 실시예 3을 제외하고 50 사이클 후 용량유지율은 비교예 3보다 뛰어남을 알 수 있다. 실시예 3의 경우에는 초기용량이 매우 떨어지는데, 이는 리튬이온이 SEI를 형성하는데 상대적으로 많이 소모되어 비가역 용량이 증가한 것으로 사료된다.

[0132] 전해액 조성별 고온 수명 특성 결과

[0134] <비교예 4> 및 <실시예 4>

[0135] 상기 나타난 제조 과정과 같이 전지를 제조하였다. 양극은 NCM811을, 음극은 그래파이트를 사용한 Full Cell을 제조하여 실험하였다.

[0136] <비교예 4>는 제2첨가제를 2.0wt% 첨가하였으며, 방전중지전압과 충전중지전압을 2.7V, 4.35V로 하였고 초기 화성과정에서는 0.1C-Rate 로 2회 충방전을 반복하였고, 이후에는 45℃ 조건에서, 1 C-rate 로 98회 충방전을 반복하였다.

[0137] <실시예 4>는 화학식 1a로 나타내는 제1첨가제를 1.0wt% 첨가하였으며, 제2첨가제를 2.0wt%를 첨가하였고, 방전 중지전압과 충전중지전압을 2.7V, 4.35V로 하였으며 초기 화성과정에서는 0.1C-Rate 로 2회 충방전을 반복하였고, 이후에는 45℃ 조건에서, 1 C-rate 로 98회 충방전을 반복하였다.

[0139] 각각 1 사이클에서의 초기 용량과 100 사이클에서의 용량유지율을 측정하였다.

[0141] [표 3]은 이에 대한 결과이며, 도 3은 이에 대한 결과를 나타낸 그래프이다.

표 3

	첨가제		초기 용량(mAh/g)	용량유지율(%)
	VC	제1첨가제		
비교예 4	2.0		204	77.2
실시예 4	2.0	1.0	202	90.0

[0145] 실험결과에 따르면, 실시예 4의 경우, 비교예 4보다 초기 용량은 떨어지나, 용량유지율의 측면에서 더 뛰어난 성능을 보여주는 것을 알 수 있다.

[0147] **전해액 조성별 산화 안정성 평가**

[0149] <비교예 5> 및 <실시예 5>

[0150] <비교예 5>는 제2첨가제를 2.0wt%를 첨가하였으며, <실시예 5>는 화학식 1a로 나타내는 제1첨가제와 제2첨가제를 각각 2.0wt% 첨가하였다. 선형주사전위법(Linear Sweep Voltammetry)을 사용하여 산화 분해 전위를 측정하기 위해 삼전극셀을 제조하였고, 기준전극은 Li 전극으로 하였으며, Scan rate 는 1mV/s 로 하였다.

[0151] [표 4]는 이에 대한 결과이며, 도 4는 이에 대한 결과를 나타낸 그래프이다.

표 4

	첨가제		산화 분해 전위(V)
	VC	제1첨가제	
비교예 5	2.0	-	4.7
실시예 5	2.0	2.0	5.3

[0155] 결과적으로, 실시예 5는 비교예 5보다 산화 분해 전위가 높다. 실시예 5에 있어서, 전해액은 5.3V 이내에서 산화, 환원 반응의 진행이 느리다는 것을 의미하고, 이는 곧 전해액의 안정성이 높다는 것을 의미한다.

[0157] 위 실험 결과들을 종합했을 때, Ni-rich NCM계 소재를 양극활물질로 채택하며, 4.2V 보다 높은 전압을 이용하여 리튬이차전지의 에너지 밀도를 높일 수 있고, Ni-rich NCM계 소재를 택했을 때 발생할 수 있는 리튬이차전지의 열화는 제1첨가제에 의해 해결될 수 있다. 즉, 제1첨가제에 의해 양극 표면에 피막이 적절하게 형성되어 양극 계면에서 전해액이 산화 분해되는 것을 억제할 수 있고, 이는 곧 양극 계면 안정성 향상으로 리튬이차전지의 전기화학적 성능 향상에 기여를 하게 되는 것이다.

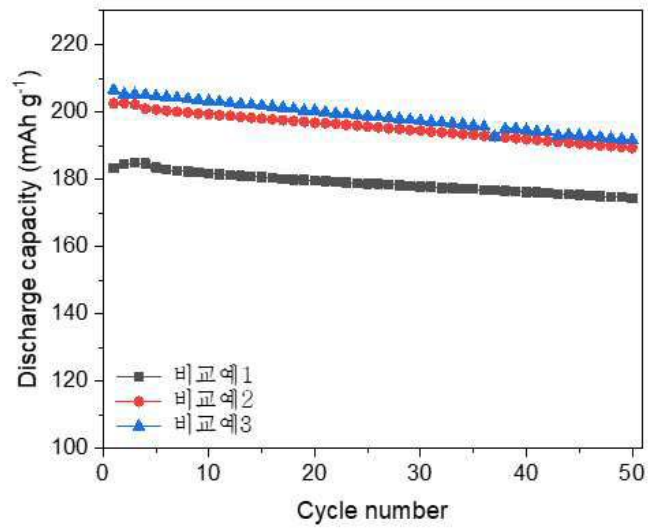
[0159] 도 5는 실시예 4 및 비교예 4의 100 사이클 후 양극에 대한 SEM 사진이고, 이를 참조하면, 실시예 4에서는 양극 표면에 균일하게 피막이 형성되어 있는 반면, 비교예 4에서는 양극 표면 중간 크랙이 발생하는 것을 알 수 있다.

[0161] 따라서, 본 발명의 실시예에 따라, 제1첨가제를 사용한 리튬이차전지는 전기화학적 성능이 현저히 향상되었음을 확인할 수 있다.

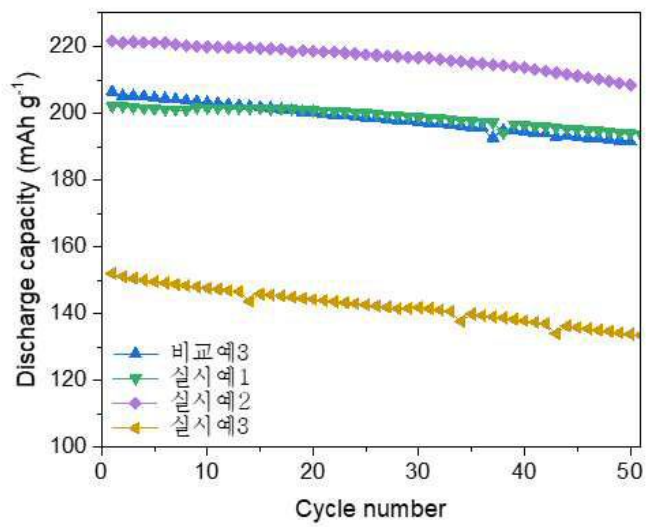
[0163] 본 발명의 특정한 실시예에 관련하여 도시하고 설명하였지만, 이하의 특허청구범위에 의해 제공되는 본 발명의 기술적 사상을 벗어나지 않는 한도 내에서, 본 발명이 다양하게 개량 및 변화될 수 있다는 것은 당 업계에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 자명할 것이다.

도면

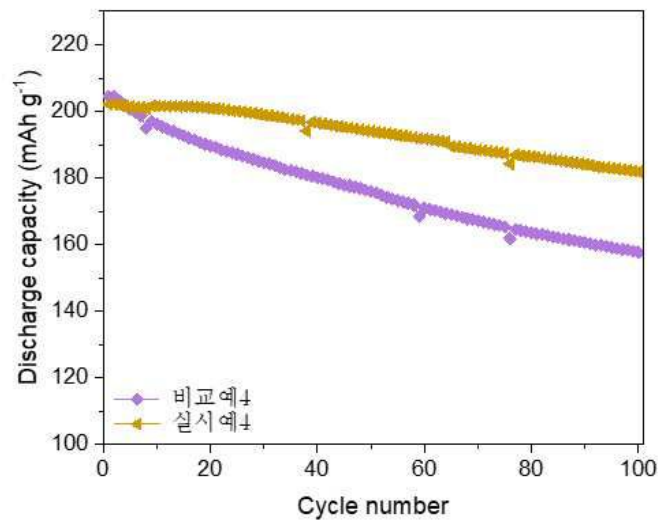
도면1



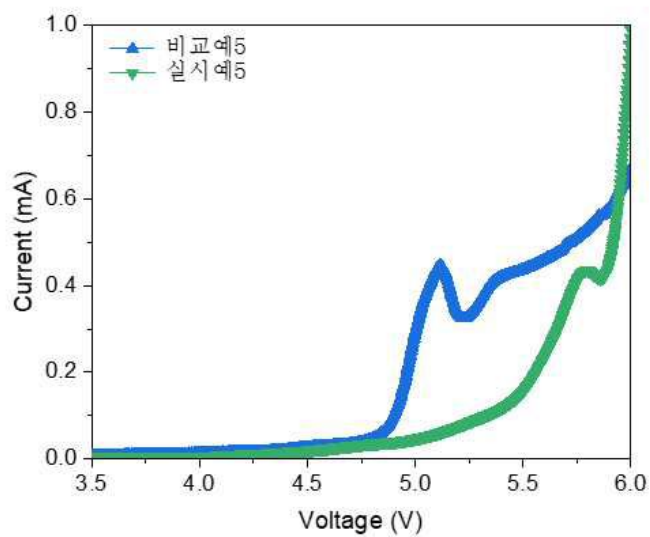
도면2



도면3



도면4



도면5

