

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2021-0106241

(43) 공개일자 2021년08월30일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01M 10/0567 (2010.01) C07D 317/22 (2006.01)

C07D 407/12 (2006.01) H01M 10/052 (2010.01)

(52) CPC특허분류

H01M 10/0567 (2013.01)

C07D 317/22 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2020-0021175

(22) 출원일자 2020년02월20일

심사청구일자 2020년02월20일

(71) 출원인

울산과학기술원

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

연세대학교 산학협력단

서울특별시 서대문구 연세로 50 (신촌동, 연세대학교)

(72) 발명자

최남순

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

김병수

서울특별시 서대문구 수색로6길 43, 106동 403호
(남가좌동, 래미안남가좌2차아파트)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인태백

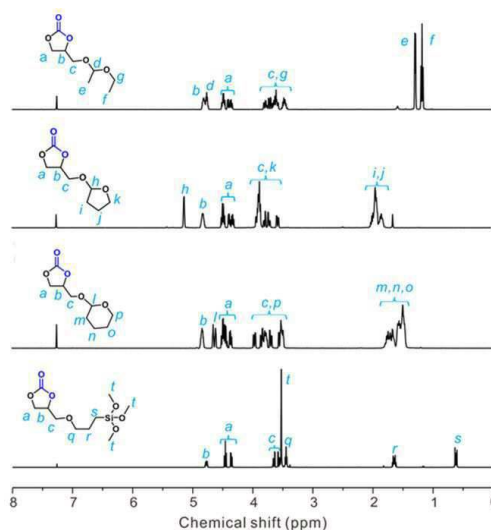
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 리튬이온전지용 기능성 전해액 및 이를 포함하는 리튬이온전지

(57) 요약

본 발명은 리튬이온전지용 기능성 전해액 및 이를 포함하는 리튬이온전지에 관한 것으로, 리튬이온전지 전해액용 첨가제 신규 화합물 및 이를 이용한 리튬이온전지 전해액용 첨가제를 제공하여 리튬이온전지의 초기 충전시 출력 특성을 향상시키며, 고율 방전 특성 향상 및 사이클 후에도 성능을 유지시킬 수 있는 효과가 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C07D 407/12 (2013.01)

H01M 10/052 (2013.01)

(72) 발명자

한정구

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

황은별

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2018M1A2A2063341

부처명 과학기술정보통신부

과제관리(전문)기관명 한국연구재단

연구사업명 기후변화대응기초원천기술개발

연구과제명 전기도금 리튬전극의 계면 안정화를 위한 인비보 보호막 형성 및 전지의 장수명 확

보가 가능한 고농축 이온성 전해질 시스템 개발

기 여 율 1/1

과제수행기관명 울산과학기술원

연구기간 2019.04.27 ~ 2020.02.26

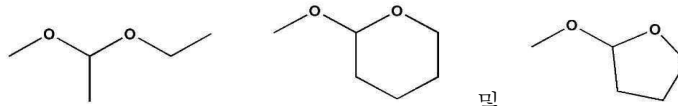
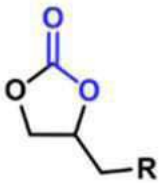
명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 화합물:

[화학식 1]

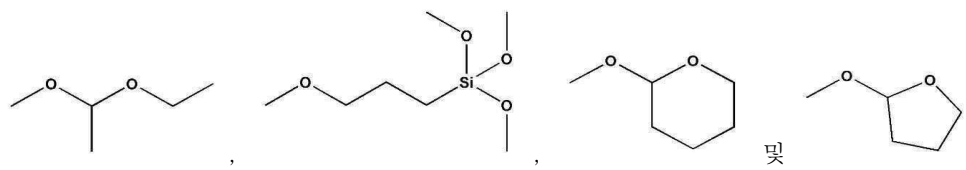
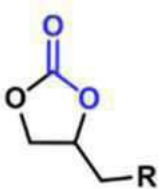


(상기 화학식 1에서 R은 , 및 로 이루어진 군에서 선택됨.)

청구항 2

하기 화학식 2로 표시되는 리튬이온전지 전해액용 첨가제:

[화학식 2]



(상기 화학식 2에서 R은 로 이루어진 군에서 선택됨.)

청구항 3

리튬염;

카보네이트계 유기용매; 및

제 2항에 따른 리튬이온전지 전해액용 첨가제; 를 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬이온전지용 전해액.

청구항 4

제 3항에 있어서,

상기 리튬염은,

리튬 헥사플루오로포스페이트(Lithium hexafluorophosphate; LiPF_6), 리튬 퍼클로레이트(Lithium perchlorate;

LiClO_4), 리튬 테트라플루오로보레이트(Lithium tetrafluoroborate; LiBF_4), 리튬 비스(플루오로설포닐)이미드(Lithium bis(fluorosulfonyl)imide; LiFSI), 리튬 비스(트리플루오로메탄설포닐)이미드(Lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide; LiTFSI), 리튬 트리플루오로(설피네이토옥시)메탄(Lithium trifluoro(sulfonatoxy)methane; LiSO_3CF_3), 리튬 비스(옥사레이토)보레이트(Lithium bis(oxalato)borate; LiBOB), 리튬 디플루오로(옥사레이토)보레이트(Lithium difluoro(oxalato)borate; LiFOB), 리튬 디플루오로(비스옥사레이토)포스페이트(Lithium difluoro(bisoxalato)phosphate; LiDFBP), 리튬 테트라플루오로(옥사레이토)포스페이트(Lithium tetrafluoro(oxalato) phosphate; LiTFOP) 및 리튬 디플루오로포스페이트(Lithium difluorophosphate; LiPO_2F_2) 로 이루어진 군 중에서 하나 이상 선택되는 것을 특징으로 하는 리튬이온전지용 전해액.

청구항 5

제 3항에 있어서,

상기 리튬염은 0.5 내지 2M의 농도로 포함되는 것을 특징으로 하는 리튬이온전지용 전해액.

청구항 6

제 3항에 있어서,

상기 카보네이트계 유기용매는,

에틸렌 카보네이트(EC), 프로필렌 카보네이트(PC) 및 부틸렌 카보네이트(BC)로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 고리형 카보네이트와 디메틸 카보네이트(DMC), 디에틸 카보네이트(DEC), 디프로필 카보네이트(DPC), 메틸프로필 카보네이트(MPC), 에틸프로필 카보네이트(EPC) 및 에틸메틸 카보네이트(EMC)로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 선형 카보네이트를 혼합한 유기용매인 것을 특징으로 하는 리튬이온전지용 전해액.

청구항 7

제 3항에 있어서,

상기 리튬이온전지 전해액용 첨가제는,

리튬염이 용해된 카보네이트계 유기용매 100wt%에 대하여 0.01 내지 10wt% 로 포함되는 것을 특징으로 하는 리튬이온전지용 전해액.

청구항 8

양극활물질을 포함하는 양극;

음극활물질을 포함하는 음극;

상기 음극과 양극 사이에 개재된 분리막; 및

제 3항 내지 제 7항 중 어느 한 항에 따른 전해액; 을 포함하는 리튬이온전지.

청구항 9

제 8항에 있어서,

상기 양극은 $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{A}_2$, $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_{4-z}\text{X}_z$, $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{M}'_z\text{A}_4$, $\text{Li}_x\text{Co}_{1-y}\text{M}_y\text{A}_2$, $\text{Li}_x\text{Co}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{2-z}\text{X}_z$, $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{2-z}\text{X}_z$, $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{2-z}\text{X}_z$, $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y-z}\text{Co}_y\text{M}_z\text{A}_a$,

$\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y-z}\text{Co}_y\text{M}_z\text{O}_{2-a}\text{X}_a$, $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y-z}\text{Mn}_y\text{M}_z\text{A}_a$, $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y-z}\text{Mn}_y\text{M}_z\text{O}_{2-a}\text{X}_a$ 중 선택되는 하나 이상의 양극활물질을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬이온전지.

(상기에서 $0.9 \leq x \leq 1.1$, $0 \leq y \leq 0.5$, $0 \leq z \leq 0.5$, $0 \leq a \leq 2$ 이고, M과 M'은 동일하거나 서로 다르며 Mg, Al, Co, K, Na, Ca, Si, Ti, Sn, V, Ge, Ga, B, As, Zr, Mn, Cr, Fe, Sr, V 및 희토류 원소로 이루어진 군에서 선택되며, A는 O, F, S 및 P로 이루어진 군에서 선택되고, X는 F, S 및 P로 이루어진 군에서 선택됨.)

청구항 10

제 8항에 있어서,

상기 음극은 결정질 탄소, 비정질 탄소, 탄소복합체, 탄소섬유, 리튬금속, 리튬합금, 리튬 복합체 중 선택되는 하나 이상의 음극활물질을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬이온전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 리튬이온전지용 기능성 전해액 및 이를 포함하는 리튬이온전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 이차전지의 적용 범위가 소형 휴대용기기에서 중대형 전기자동차 (EV) 및 전력저장장치 (ESS)로 확대됨에 따라, 고에너지 밀도를 갖는 이차전지의 대한 수요가 급속하게 증가하고 있다.

[0003] 이에, 고에너지 밀도 전지를 개발하기 위해서는 Ni-rich, Li-rich 계의 고전압 양극 및 금속계 고용량 음극소재의 한계 성능의 혁신화가 필요한 실정이다.

[0004] 그러나, 고전압 양극은 전압 내구성이 낮은 전해질의 산화분해로 인하여 계면층 구조 열화 심화 및 전지 내 이온전달체인 전해질의 절대량 감소에 의한 전지의 장기 수명 특성 확보가 어려운 문제에 직면해 있다. 또한, 금속계 고용량 음극(예를 들면 실리콘계)의 경우, 반복 충방전 사이클에 의해 음극 활물질 입자의 비가역적 부피 팽창 및 수축에 의해 계면층 구조의 불안정성을 야기시켜 전해질의 지속적인 환원분해에 의해 음극의 반응속도를 감소시키는 불균일 조성의 저항층 형성과 이로 인한 리튬이온의 삽입(intercalation)반응이 저해되어 금속 리튬의 전착현상 발생으로 인해 전지의 안전성(safety)을 위협하고 있다.

[0005] 이러한 문제들을 극복하여 전지의 고성능화를 실현하기 위해서는 전극소재의 혁신화와 함께 고전압 양극과 고용량 음극의 계면 안정화를 위한 기능성 전해질 소재 기술에 대한 연구가 필요하다.

[0006] 현재, 상용 리튬이차전지 핵심 전해질 염인 LiPF_6 는 수분에 대한 민감도가 높아 가수분해반응을 일으키고, 이로 인해 생성된 브뢴스테드 산(HF)은 벌크 전해질의 용매 분해를 일으켜 가스를 발생시키며, 이로 인해 셀 내부압력 상승과 전극 배향(alignment) 뒤틀림을 발생시키는 문제점이 있다. 또한, 전극 표면에 형성된 피막의 화학적 성분 변화와 함께 피막의 구조적 결함 및 심각한 손상을 일으키게 되며, 여기서 전극 계면층 손상은 활성이 높은 전극표면의 노출 및 노출된 전극에서의 전해질의 추가 분해를 일으키는 문제가 있으며, 양극의 경우에는 전이금속 이온의 용출 및 음극에서의 퇴적현상이 발생하여 전지의 자가방전이 일어나는 문제가 발생한다.

[0007] 따라서 리튬이온전지에서 전해질의 가수분해로 생성되는 HF를 제거하여, HF에 의한 전극 계면의 손상 및 저항으로 작용할 수 있는 부산물의 형성을 억제하여 전지의 수명성능 및 고율 방전성능을 향상시킬 수 있는 전해질 소재에 대한 연구가 필요한 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0008] (특허문헌 0001) 1. 대한민국공개특허 제10-2008-0022677호(2008.03.12. 공개)

발명의 내용

해결하려는 과제

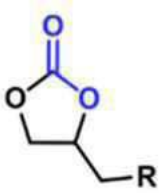
[0009] 본 발명의 목적은 리튬이온전지에서 전해질의 가수분해로 생성되는 HF를 제거할 수 있는 화합물 및 이를 이용한 리튬이온전지 전해액용 첨가제를 제공하는 데에 있다.

[0010] 또한, 본 발명의 다른 목적은 상기 리튬이온전지 전해액용 첨가제를 이용한 리튬이온전지 전해액 및 이를 이용한 리튬이온전지를 제공하는 데에 있다.

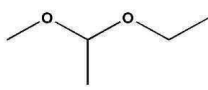
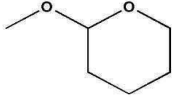
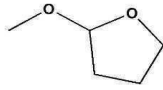
과제의 해결 수단

[0011] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 제공한다.

[0012] [화학식 1]

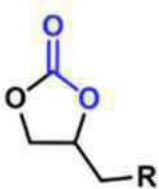


[0013]

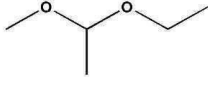
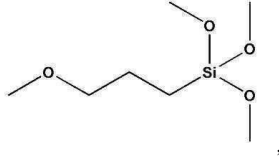
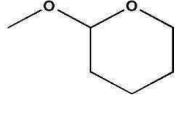
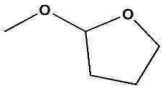
[0014] (상기 화학식 1에서 R은 , , 및  로 이루어진 군에서 선택됨.)

[0015] 또한, 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 리튬이온전지 전해액용 첨가제를 제공한다.

[0016] [화학식 1]



[0017]

[0018] (상기 화학식 1에서 R은 , , , 및  로 이루어진 군에서 선택됨.)

[0019] 또한, 본 발명은 리튬염; 카보네이트계 유기용매; 및 상기 리튬이온전지 전해액용 첨가제; 를 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬이온전지용 전해액을 제공한다.

[0020] 또한, 본 발명은 양극활물질을 포함하는 양극; 음극활물질을 포함하는 음극; 상기 음극과 양극 사이에 개재된 분리막; 및 상기 리튬이온전지용 전해액; 을 포함하는 리튬이온전지를 제공한다.

발명의 효과

[0021] 본 발명은 기능성 에폭시드를 이용하여 리튬이온전지 전해액의 첨가제 제조를 위한 신규 화합물을 합성하였으며, 상기 신규 화합물로 제조된 리튬이온전지 전해액용 첨가제에 의한 작용으로, 리튬이온전지의 전해질로부터 생성되는 HF를 제거하여 양/음극 계면의 손상을 최소화하고, 저항물질인 LiF의 형성을 억제하여 리튬이온전지의 초기 충전시 출력 특성을 향상시키며, 고율 방전 특성 향상 및 사이클 후에도 성능을 유지시킬 수 있는 효과가 있다.

[0022] 따라서 본원발명에 따라 제조된 신규 화합물을 포함하는 리튬이온전지 전해액은 HF가 생성되어 배터리의 성능을 저하 시키는 다양한 배터리 시스템에 활용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0023] 도 1은 본 발명에 따라 합성된 화합물의 ^1H NMR 데이터를 나타낸 도면이다.

도 2는 본 발명에 따라 제조된 기능성 첨가제를 이용한 전해액의 수명특성을 나타낸 도면이다.

도 3은 본 발명에 따라 제조된 기능성 첨가제를 이용한 전해액의 고율 방전특성을 나타낸 도면이다.

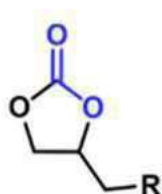
발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0024] 이하에서는 본 발명을 구체적으로 설명한다.

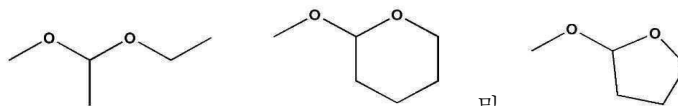
[0025] 본 발명자들은 기능성 에폭시드를 이용하여 리튬이온전지 전해액의 첨가제 제조를 위한 신규 화합물을 합성하였으며, 이는 리튬이온전지의 전해질로부터 생성되는 HF를 효과적으로 제거하여 양/음극 계면의 손상을 최소화하고, 저항물질인 LiF의 형성을 억제하여 리튬이온전지의 고율 방전 특성 향상 및 사이클 후에도 성능을 유지시킬 수 있는 효과가 있음을 밝혀내어 본 발명을 완성하였다.

[0026] 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 제공한다.

[0027] [화학식 1]



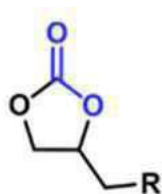
[0028]



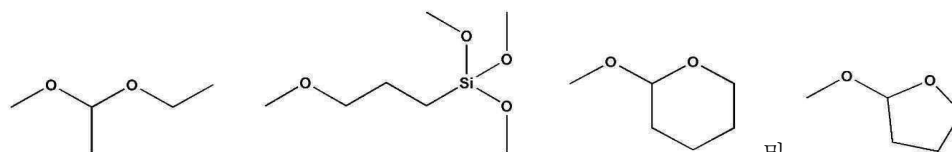
[0029] (상기 화학식 1에서 R은 , 및 로 이루어진 군에서 선택됨.)

[0030] 또한, 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 리튬이온전지 전해액용 첨가제를 제공한다.

[0031] [화학식 1]



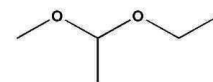
[0032]



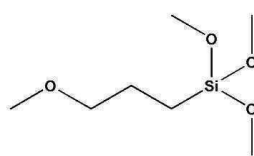
[0033] (상기 화학식 1에서 R은 , 및 로 이루어진 군에서 선택됨.)

[0034] 또한, 본 발명은 리튬염; 카보네이트계 유기용매; 및 상기 리튬이온전지 전해액용 첨가제; 를 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬이온전지용 전해액을 제공한다.

[0035] 이때, 바람직하게 상기 리튬이온전지 전해액용 첨가제인 상기 화학식 1에서 R은



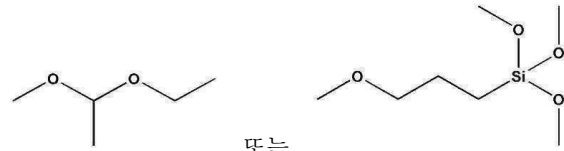
또는



로 이루어질 수 있다.

[0036] 상기와 같이 현재, 상용 리튬이온전지 핵심 전해질 염인 LiPF₆는 수분에 대한 민감도가 높아 가수분해반응을 일

으키고, 이로 인해 생성된 HF는 벌크 전해질의 용매 분해를 일으켜 가스를 발생시키며, 이로 인해 셀 내부압력 상승과 전극 배향(alignment) 뒤틀림을 발생시키는 문제점이 있어왔다. 또한, 전극 표면에 형성된 피막의 화학적 성분 변화와 함께 피막의 구조적 결함 및 심각한 손상을 일으키게 되며, 여기서 전극 계면층 손상은 활성이 높은 전극표면의 노출 및 노출된 전극에서의 전해질의 추가 분해를 일으키는 문제가 있으며, 양극의 경우에는 전이금속 이온의 용출 및 음극에서의 두꺼운 SEI(solid electrolyte interface)(LiF) 층을 형성하는 퇴적현상이 등의 문제점이 발생하여 양극 및 음극의 계면 저항을 높여 사이클 성능을 크게 저하시키는 등의 문제점이 있는 것으로 알려져 있다.



이에, 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 화학식 1에서 R은

또는

인 화합물을 리튬이온전지용 전해용 첨가제로 사용하는 경우, 상기 화합물들이 초기 충전 시 음극 SEI 막 상에 LiF의 생성을 억제하여 리튬이온전지의 출력 특성을 향상시킬 수 있다. 특히, 본 발명의 리튬이온전지용 전해용 첨가제를 전해액에 포함하는 경우, 리튬이온전지의 사이클 수명 특성 및 고율 방전 특성 향상 효과를 구현할 수 있다.

한편, 본 발명의 리튬이온전지용 전해액에 있어서, 상기 리튬염은 리튬 헥사플루오로포스페이트(Lithium hexafluorophosphate; LiPF_6), 리튬 퍼클로레이트(Lithium perchlorate; LiClO_4), 리튬 테트라플루오로보레이트(Lithium tetrafluoroborate; LiBF_4), 리튬 비스(플루오로설포닐)이미드(Lithium bis(fluorosulfonyl)imide; LiFSI), 리튬 비스(트리플루오로메탄설포닐)이미드(Lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide; LiTFSI), 리튬 트리플루오로(설피네이트옥시)메탄(Lithium trifluoro(sulfinatoxy)methane; LiSO_3CF_3), 리튬 비스(옥사레이토)보레이트(Lithium bis(oxalato)borate; LiBOB), 리튬 디플루오로(옥사레이토)보레이트(Lithium difluoro(oxalato)borate; LiFOB), 리튬 디플루오로(비스옥사레이토)포스페이트(Lithium difluoro(bisoxalato)phosphate; LiDFBP), 리튬 테트라플루오로(옥사레이토)포스페이트(Lithium tetrafluoro(oxalato)phosphate; LiTFOP) 및 리튬 디플루오로포스페이트(Lithium difluorophosphate; LiPO_2F_2)로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상을 포함할 수 있다.

상기 리튬염은 통상적으로 사용 가능한 범위 내에서 적절히 변경할 수 있으나, 전해액 내에 0.5 내지 2M의 농도로 포함될 수 있으며, 바람직하게는 1M의 농도로 포함될 수 있다.

또한, 본 발명의 리튬이온전지용 전해액에 있어서, 상기 카보네이트계 유기용매는 에틸렌 카보네이트(EC), 프로필렌 카보네이트(PC) 및 부틸렌 카보네이트(BC)로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 고리형 카보네이트와 디메틸 카보네이트(DMC), 디에틸 카보네이트(DEC), 디프로필 카보네이트(DPC), 메틸프로필 카보네이트(MPC), 에틸프로필 카보네이트(EPC) 및 에틸메틸 카보네이트(EMC)로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 선형 카보네이트를 혼합한 유기용매인 것을 특징으로 하며, 바람직하게는 에틸렌 카보네이트(EC)와 에틸메틸 카보네이트(EMC)가 이용될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

또한, 상기 유기 용매는 높은 전기 전도율을 갖는 전해액을 제조하기 위하여, 리튬이온전지용 전해액에 통상적으로 사용되는 유기용매를 제한 없이 추가하여 사용할 수 있다. 예를 들면, 에테르 화합물, 및 에스테르 화합물로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 2 이상의 혼합물을 추가로 포함할 수 있다.

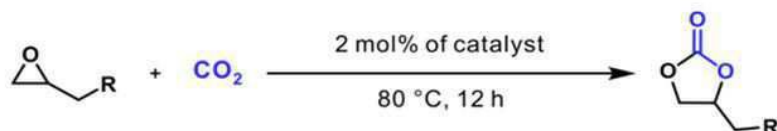
상기 에테르 화합물로는 디메틸에테르, 디에틸에테르, 디프로필 에테르, 메틸에틸에테르, 메틸프로필 에테르 및 에틸프로필 에테르로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

상기 에스테르 화합물로는 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, 프로필 아세테이트, 메틸 프로피오네이트, 에틸 프로피오네이트, 프로필 프로피오네이트, 부틸 프로피오네이트, 및 감마-부티로락톤으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

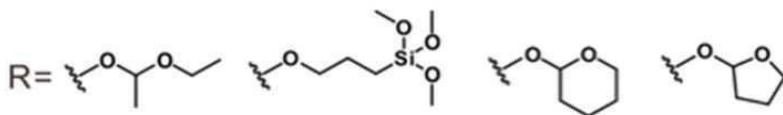
또한, 본 발명의 리튬이온전지용 전해액에 있어서, 상기 리튬이온전지 전해액용 첨가제는 리튬염이 용해된 카보네이트계 유기용매 100 중량%에 대하여 0.01 내지 10 중량%로 포함될 수 있으며, 바람직하게는 0.1 내지 0.5 중량%로 포함될 수 있다.

- [0045] 이때, 상기와 같은 리튬이온전지용 전해액의 조성 및 농도 조건을 벗어나면 본 발명에 따른 HF의 제거가 제대로 이루어지지 않아 고율 방전 특성 및 우수한 사이클 특성 효과를 가질 수 없어 리튬이온 배터리의 전해액으로 유용하게 활용될 수 없는 문제가 야기될 수 있다.
- [0046] 또한, 본 발명은 양극활물질을 포함하는 양극; 음극활물질을 포함하는 음극; 상기 음극과 양극 사이에 개재된 분리막; 및 상기 리튬이온전지용 전해액; 을 포함하는 리튬이온전지를 제공한다.
- [0047] 이때, 상기 양극은 $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{A}_2$, $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_{4-z}\text{X}_z$, $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{M}_y\text{M}'_z\text{A}_4$, $\text{Li}_x\text{Co}_{1-y}\text{M}_y\text{A}_2$, $\text{Li}_x\text{Co}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{2-z}\text{X}_z$, $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{2-z}\text{X}_z$, $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{2-z}\text{X}_z$, $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y-z}\text{Co}_y\text{M}_z\text{A}_a$, $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y-z}\text{Co}_y\text{M}_z\text{O}_{2-a}\text{X}_a$, $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y-z}\text{Mn}_y\text{M}_z\text{A}_a$, $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y-z}\text{Mn}_y\text{M}_z\text{O}_{2-a}\text{X}_a$ 중 선택되는 하나 이상의 양극활물질을 포함할 수 있으며, 상기 양극활물질을 양극의 단위면적(cm^2) 당 10 내지 $30\text{mg}/\text{cm}^2$ 으로 포함될 수 있으나, 바람직하게는 $19.1\text{mg}/\text{cm}^2$ 의 농도로 포함될 수 있다.
- [0048] (상기에서 $0.9 \leq x \leq 1.1$, $0 \leq y \leq 0.5$, $0 \leq z \leq 0.5$, $0 \leq a \leq 2$ 이고, M과 M'은 동일하거나 서로 다르며 Mg, Al, Co, K, Na, Ca, Si, Ti, Sn, V, Ge, Ga, B, As, Zr, Mn, Cr, Fe, Sr, V 및 희토류 원소로 이루어진 군에서 선택되며, A는 O, F, S 및 P로 이루어진 군에서 선택되고, X는 F, S 및 P로 이루어진 군에서 선택됨.)
- [0049] 또한, 상기 음극은 결정질 탄소, 비정질 탄소, 탄소복합체, 탄소섬유, 리튬금속, 리튬합금, 리튬 복합체 중 선택되는 하나 이상의 음극활물질을 포함될 수 있으며, 바람직하게는 결정질 탄소가 이용될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0050] 또한, 상기 음극활물질을 음극의 단위면적(cm^2) 당 5 내지 $20\text{mg}/\text{cm}^2$ 으로 포함될 수 있으며, 바람직하게는 $9.3\text{mg}/\text{cm}^2$ 의 농도로 포함될 수 있다.
- [0051] 또한, 본 발명의 리튬이온전지에 있어서, 상기 음극 또는 양극은 집전체 상에 활물질, 바인더, 도전재 및 용매 등을 포함하여 제조할 수 있으며, 상기 활물질 외에 상기 집전체, 바인더, 도전재 및 용매는 리튬이온전지 제조에 통상적으로 사용되는 것이면 제한 없이 모두 사용될 수 있다.
- [0052] 또한, 본 발명의 리튬이온전지는 분리막을 추가로 포함할 수 있다. 구체적으로, 본 발명의 리튬이온전지는 양극, 음극 및 양극과 음극 사이에 개재된 분리막으로 이루어진 전극 구조체에 본 발명의 리튬이온전지용 전해액을 주입하여 제조할 수 있다. 이때, 상기 분리막은 리튬이온전지 제조에 통상적으로 사용되는 것이면 제한 없이 모두 사용될 수 있다.
- [0053] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 오로지 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 요지에 따라 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되지 않는다는 것은 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에 있어서 자명할 것이다.
- [0054] <제조예 1> 기능성 첨가제 화합물의 제조
- [0055] 1. 재료준비
- [0056] 모든 실험은 이중 매니폴드 셰링크(Schlenk) 라인과 표준 셰링크(Schlenk) 글래스웨어를 사용하여 이질소 기체 하에서 수행하였다.
- [0057] 이질소 기체는 활성화된 Cu 촉매를 사용하여 탈산소화한 다음 드라이어라이트(Drierite)(CaSO_4)로 건조하여 이용하였다. 이산화탄소(99.999 %, Special Gas, Inc. 구매처)는 추가 정제 없이 받은 그대로 사용하였다. 디에틸 에테르는 질소 대기 하에 그립스 용매 정제 시스템에 의해 정제하고 활성화된 몰레큘러시브 (4 Å)에 저장하였다.
- [0058] 2. 기능성 첨가제 화합물의 합성
- [0059] 본 발명에 따른 기능성 첨가제는 하기의 반응식 1에 따라 합성되었다.

[0060] [반응식 1]



[0061]



[0062]

[0063] 기능성 에폭시드(10 mmol) 및 2-(비스(5-*tert*-부틸)-2-하이드록시벤질)아미노-*N,N,N*-트리메틸에탄-1-아미늄아이오다이드(2-(bis(5-(*tert*-butyl)-2-hydroxybenzyl)amino)-*N,N,N*-trimethylethan-1-aminiumiodide)의 유기촉매(110 mg, 0.20 mmol)를 15 mL 스테인레스스틸 오토클레이브에 충전시켰다. 오토클레이브를 10 bar의 CO₂로 가압하고 반응 혼합물을 80 °C에서 12 시간 동안 교반한 후, 반응기를 0 °C)로 냉각시키고 배기시켰다. 이후, 디에틸에테르(30 mL)를 이용하여 유기촉매를 제거하였다.

[0064] 이후, 생성된 화합물이 성공적으로 합성된 것을 핵자기 공명(¹H NMR) 스펙트럼을 통해 확인하였다.

[0065] 2-1. 화합물 1: 3-(1-ethoxyethoxy)-1,2-propylene carbonate (EEPC)

[0066] ¹H NMR (CDCl₃): δ 4.80 (m, 1H), 4.72 (m, 1H), 4.45 (m, 1H), 4.32 (m, 1H), 3.43 - 3.80 (m, 2H), 1.28 (dd, *J*₁ = 1.75 Hz, *J*₂ = 4.95 Hz, 3H), 1.17 (m, 3H).

[0067] 2-2. 화합물 2: 3-trimethoxysilylpropyloxy-1,2-propylene carbonate (TMSPC)

[0068] ¹H NMR (CDCl₃): δ 4.78 (m, 1H), 4.46 (m, 1H), 4.36 (m, 1H), 3.64 (m, 2H), 3.45 (s, 9H), 3.44 (m, 2H), 1.64 (m, 2H), 0.58 (m, 2H).

[0069] 2-3. 화합물 3: 3-tetrahydropyranxyloxy-1,2-propylene carbonate (TPPC)

[0070] ¹H NMR (CDCl₃): δ 4.80 - 4.87 (m, 1H), 4.60 - 4.65 (m, 1H), 4.34 - 4.51 (m, 2H), 3.48 - 3.98 (m, 4H), 1.48 - 1.80 (m, 6H).

[0071] 2-4. 화합물 4: 3-tetrahydrofuranxyloxy-1,2-propylene carbonate (TFPC)

[0072] ¹H NMR (CDCl₃): δ 5.09 (q, *J*₁ = 3.7 Hz, *J*₂ = 3.4 Hz, 1H), 4.79 (dd, *J*₁ = 3.15 Hz, *J*₂ = 2.6 Hz, 1H), 4.27 - 4.48 (m, 2H), 3.52 - 3.91 (m, 4H), 1.77 - 1.99 (m, 4H).

[0073] <실시예 1> 리튬이온전지용 전해액의 제조

[0074] EC(ethylene carbonate)와 EMC(ethyl methyl carbonate)를 3:7(v/v)로 포함시킨 1M의 LiPF₆가 용해된 유기계 전해액에 상기 <제조예 1>에서 합성된 화합물 1을 상기 유기계 전해액 100 중량%에 대하여 0.5 중량%로 첨가하여 전해액을 제조하였다(이하 '화합물 1 전해액'이라 명명함).

[0075] <실시예 2> 리튬이온전지용 전해액의 제조

[0076] EC(ethylene carbonate)와 EMC(ethyl methyl carbonate)를 3:7(v/v)로 포함시킨 1M의 LiPF₆가 용해된 유기계 전해액에 상기 <제조예 1>에서 합성된 화합물 2를 상기 유기계 전해액 100 중량%에 대하여 0.5 중량%로 첨가하여 전해액을 제조하였다(이하 '화합물 2 전해액'라 명명함).

[0077] <비교예 1> 리튬이온전지용 전해액의 제조

[0078] 리튬이온전지용 전해액 제조시, 상기 <제조예 1>에서 합성된 화합물 1 및 2를 모두 첨가하지 않는 것을 제외하고는, 상기 실시예 1 및 2와 동일한 방법으로 EC(ethylene carbonate)와 EMC(ethyl methyl carbonate)를

3:7(v/v)로 포함시킨 1M의 LiPF₆가 용해된 유기계 전해액을 제조하였다(이하 '비교예'라 명명함).

[0079] <실험예 1> 기능성 첨가제를 이용한 전해액의 전기화학적 특성

[0080] LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O₂(NCM)/Graphite로 구성된 코인 full cell(2032 cell)에서 본 발명에 따라 제조된 기능성 첨가액을 포함하는 전해액의 수명성능 및 고율 방전성능 특성 효과를 확인하기 위해 상기 양극 활물질(NCM) 및 음극 활물질(Graphite)을 각각 19.1mg/cm², 9.3mg/cm²의 농도로 로딩하여 양극 및 음극을 제조하였다.

[0081] 상기 양극과 음극을 폴리에틸렌 다공성 필름(분리막)과 함께 적층하여 전극조립체를 제조한 다음, 상기 화합물 1 전해액, 화합물 2 전해액 및 비교예의 전해액을 주액 및 밀봉하여 코인셀을 제조하여 전기화학적 특성을 평가하였다.

[0082] 그 결과, 1C rate, 3.0~4.2 V 영역에서 충-방전 사이클을 측정한 결과, 도 2, 하기 표 1과 같이 1000 사이클 후, LiPF₆ 전해액의 가수분해로 형성되는 HF에 의한 양/음극 표면의 열화 및 저항층으로 작용할 수 있는 LiF의 생성 때문에 비교예의 전해액을 이용한 코인셀에서의 용량은 사이클이 진행될수록 꾸준히 감소된 반면, 화합물 1과 화합물 2의 전해액이 첨가된 코인셀에서는 각각 78.9%, 78.7%의 용량 유지율을 보여주었다.

[0083] 또한, 도 2와 같이, 화합물 1과 화합물 2의 전해액이 첨가된 코인셀에서 1000 싸이클 후 쿨롱 효율은 모두 99.9% 이상으로 나타났다.

표 1

	1 st capacity (mAh/g)	1000 th capacity (mAh/g)	Capacity retention (%)
비교예	158.3	86.5	54.6
화합물 1 전해액	159.9	126.2	78.9
화합물 2 전해액	161.1	126.9	78.7

[0085] 또한, 도 3, 하기 표 2와 같이 0.5C에서 3C 까지 다양한 방전율에서 화합물 1 및 화합물 2의 전해액을 이용한 경우, 비교예의 전해액 보다 높은 방전 용량을 유지함을 보여주었다.

[0086] 이는, 화합물 1 및 화합물 2의 기능성 첨가제 전해액 사용시, 전해액 내 기능성 첨가제가 LiPF₆의 가수분해로 형성되는 HF를 효과적으로 제거함으로써, HF에 의한 양/음극 표면 열화를 최소화하고, 저항층으로 작용할 수 있는 LiF의 형성을 억제해주어 전지의 고율 방전성능을 향상시켜주는 것으로 판단된다.

표 2

	0.5C capacity (mAh/g)	3C capacity (mAh/g)	Capacity retention (0.5C 대비 3C, %)
비교예	157.6	74.0	46.9
화합물 1 전해액	162.5	88.9	54.7
화합물 2 전해액	163.6	95.7	58.4

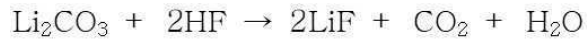
[0088] <실험예 2> NCM 양극 표면 XPS 분석

[0089] 상기 1 사이클의 전기화학적 특성 측정 후 NCM 양극 표면의 F 1s XPS를 측정한 결과, 하기 표 3과 같이 화합물 1 및 화합물 2의 전해액을 이용한 경우, 비교예의 전해액 보다 양극 피막 내 LiF 및 NiF₂의 함량이 감소됨을 확인하였다.

[0090] 이는, 화합물 1 및 화합물 2의 전해액 내 기능성 첨가제가 HF를 효과적으로 억제함으로써, 하기 메커니즘에서 확인할 수 있듯이, 양극 표면 내 존재하는 LiOCOR, Li₂CO₃와 HF의 반응으로 형성될 수 있는 LiF의 형성을 억제하는 것으로 판단된다.

[0091] 따라서 음극 SEI 막 상에 LiF의 생성을 억제하여 리튬이온전지의 출력 특성을 향상시킬 수 있는 효과도 얻을 수 있다.

[LiOCO₂R, Li₂CO₃와 HF의 반응 메커니즘]



[0092]

표 3

[0093]

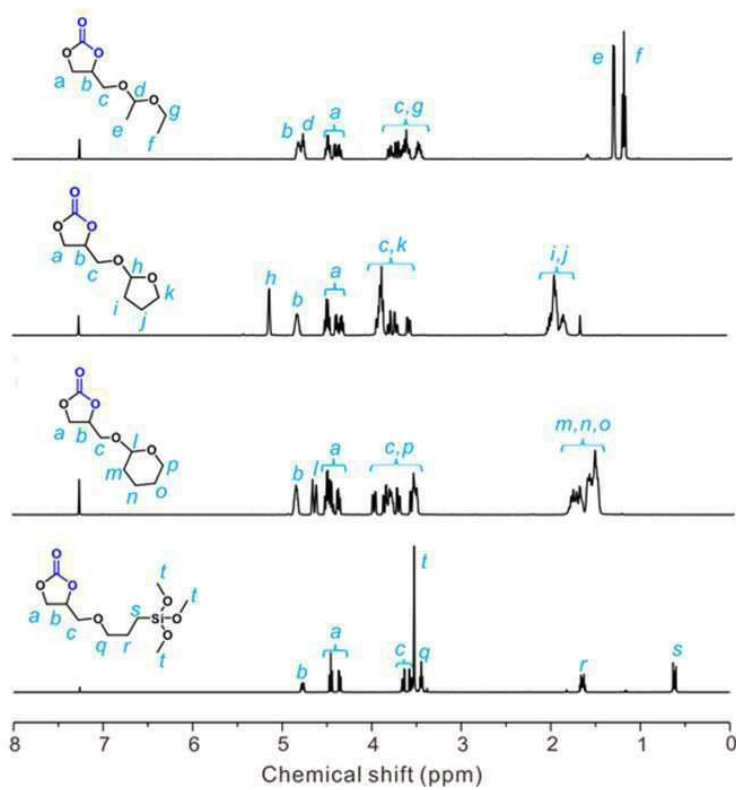
	비교예	화합물 1 전해액	화합물 2 전해액
LiF 함량 (%)	21.9	12.3	11.3
NiF ₂ 함량 (%)	7.9	2.4	0

[0094]

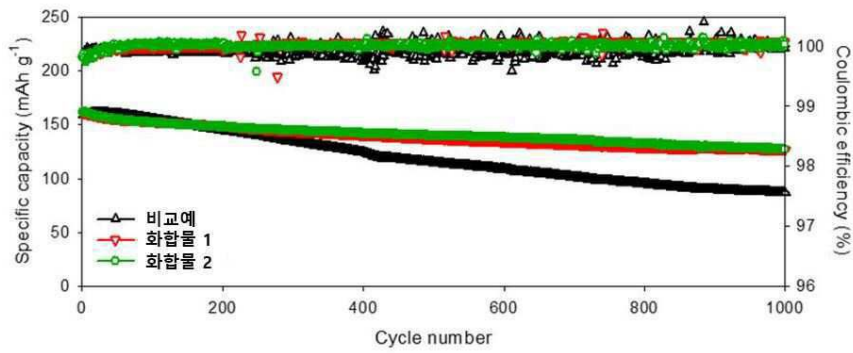
이상으로 본 발명 내용의 특정한 부분을 상세히 기술하였는 바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서, 이러한 구체적인 기술은 단지 바람직한 실시양태일 뿐이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백할 것이다. 따라서 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항들과 그것들의 등가물에 의하여 정의된다고 할 것이다.

도면

도면1



도면2



도면3

