(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0134671
(43) 공개일자 2020년12월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
*H01M 10/0567* (2010.01) *H01M 10/052* (2010.01)
*H01M 4/38* (2006.01) *H01M 4/525* (2010.01)
(52) CPC특허분류
*H01M 10/0567* (2013.01)
*H01M 10/052* (2013.01)
(21) 출원번호 10-2019-0060446
(22) 출원일자 2019년05월23일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
**현대자동차주식회사**
서울특별시 서초구 헌릉로 12 (양재동)
**울산과학기술원**
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
**기아자동차주식회사**
서울특별시 서초구 헌릉로 12 (양재동)
(72) 발명자
**조정영**
서울특별시 노원구 섬밭로 232 (하계동, 현대아파트) 103동 1306호
**이윤성**
경기도 수원시 권선구 동수원로145번길 23 (권선동, 수원아이파크시티4단지) 413동 1103호
*(뒷면에 계속)*
(74) 대리인
**특허법인세림**

전체 청구항 수 : 총 18 항

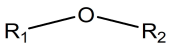
(54) 발명의 명칭 **리튬 이차전지용 전해액, 이를 포함하는 리튬 이차전지**

## (57) 요 약

개시된 실시예는 리튬 이차전지용 전해액, 이를 포함하는 리튬 이차전지 에 관한 것이다.

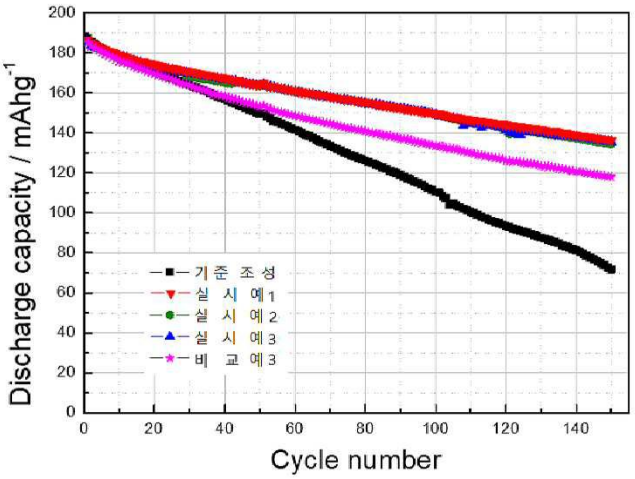
개시된 실시예에 따른 리튬 이차전지용 전해액은 리튬염, 용매 및 첨가제를 포함하고, 상기 첨가제는 하기 화학식 (1)로 표시되는 화합물을 포함한다.

화학식 (1)




상기 화학식 (1)에서, $R_1$, $R_2$는 각각 독립적으로 3 이상의 플루오르를 포함하는 탄소수 2 내지 6의 직쇄상 또는 분지쇄 상의 알킬기이다.

*대 표 도* - 도2



(52) CPC특허분류
***H01M 4/386*** (2013.01)
***H01M 4/525*** (2013.01)
*H01M 2300/0028* (2013.01)
(72) 발명자
**최남순**
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
**김고은**
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
**박성지**
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
**이주연**
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

# 명 세 서

## 청구범위

### 청구항 1

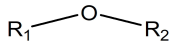
리튬염;

용매; 및

첨가제;를 포함하고,

상기 첨가제는 하기 화학식 (1)로 표시되는 화합물을 포함하는 리튬 이차전지용 전해액:

화학식 (1)



(상기 화학식 (1)에서, $R_1$, $R_2$는 각각 독립적으로 3 이상의 플루오르를 포함하는 탄소수 2 내지 6의 직쇄상 또는 분지쇄 상의 알킬기이다).

### 청구항 2

제1항에 있어서,

상기 첨가제는 LUMO 에너지가 -0.6eV 이하인 리튬 이차전지용 전해액.

### 청구항 3

제1항에 있어서,

상기 화학식 (1)로 표시되는 화합물은 비스 트리플루오로에틸 에테르(bis trifluoroethyl ether, BTFE)인 리튬 이차전지용 전해액.

### 청구항 4

제1항에 있어서,

상기 첨가제는,

상기 전해액의 전체 중량 대비 화학식 (1)로 표시되는 화합물을 0.2~2.0중량부로 포함하는 리튬 이차전지용 전해액.

### 청구항 5

제1항에 있어서,

상기 첨가제는 플루오로에틸렌 카보네이트(fluoroethylene carbonate, FEC)를 더 포함하는 리튬 이차전지용 전해액.

### 청구항 6

제5항에 있어서,

상기 첨가제는,

상기 전해액의 전체 중량 대비 플루오로에틸렌 카보네이트(FEC)를 0.2~5.0중량부로 포함하는 리튬 이차전지용 전해액.

### 청구항 7

제6항에 있어서,

상기 첨가제는,

상기 전해액의 전체 중량 대비 상기 화학식 (1)로 표시되는 화합물을 0.5~1.5중량부, 상기 플루오로에틸렌 카보네이트(FEC)를 1.5~2.5중량부로 포함하는 리튬 이차전지용 전해액.

**청구항 8**

제1항에 있어서,

상기 용매는 카보네이트계, 에스테르계, 에테르계, 케톤계, 비양성자성 용매 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 1종 이상 포함하는 리튬 이차전지용 전해액.

**청구항 9**

제1항에 있어서,

상기 리튬염은 $LiPF_6$, $LiBF_4$, $LiClO_4$, $LiSbF_6$, $LiAsF_6$, $LiN(SO_2C_2F_5)_2$, $LiN(CF_3SO_2)_2$, $LiN(SO_3C_2F_5)_2$, $LiN(SO_2F)_2$, $LiCF_3SO_3$, $LiC_4F_9SO_3$, $LiC_6H_5SO_3$, LiSCN, $LiAlO_2$, $LiAlCl_4$, $LiN(C_xF_{2x+1}SO_2)(C_yF_{2y+1}SO_2)$(여기서, x 및 y는 자연수임), LiCl, LiI, $LiB(C_2O_4)_2$ 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 1종 이상 포함하는 리튬 이차전지용 전해액.

**청구항 10**

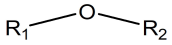
양극 및 음극을 포함하는 전극;

상기 전극 사이의 분리막; 및

리튬염, 용매 및 첨가제를 함유하는 전해액;을 포함하고,

상기 첨가제는 하기 화학식 (1)로 표시되는 화합물을 포함하는 리튬 이차전지:

화학식 (1)



(상기 화학식 (1)에서, $R_1$, $R_2$는 각각 독립적으로 3 이상의 플루오르를 포함하는 탄소수 2 내지 6의 직쇄상 또는 분지쇄 상의 알킬기이다).

**청구항 11**

제10항에 있어서,

상기 첨가제는 LUMO 에너지가 -0.6eV 이하인 리튬 이차전지.

**청구항 12**

제10항에 있어서,

상기 양극은,

Ni, Co, Mn을 포함하며, Ni이 60~99%로 함유된 양극 활물질로 마련된 리튬 이차전지.

**청구항 13**

제10항에 있어서,

상기 음극은,

Si이 5~90%로 함유된 음극 활물질로 마련된 리튬 이차전지.

**청구항 14**

제10항에 있어서,

이온전도도가 8.25(mS/cm) 이상인 리튬 이차전지.

**청구항 15**

제10항에 있어서,

25℃에서 초기 방전용량 대비 충·방전 150회 이후의 방전용량의 백분율이 70% 이상인 리튬 이차전지.

**청구항 16**

제10항에 있어서,

45℃에서 초기 방전용량 대비 충·방전 200회 이후의 방전용량의 백분율이 60% 이상인 리튬 이차전지.

**청구항 17**

제10항에 있어서,

45℃에서 충·방전 200회 이후의 저항이 7Ω 이하인 리튬 이차전지.

**청구항 18**

제10항에 있어서,

60℃에서 초기 방전용량 대비 충·방전 140회 이후의 방전용량의 백분율이 55% 이상인 리튬 이차전지.

## *발명의 설명*

### *기 술 분 야*

[0001] 본 발명은 리튬 이차전지용 전해액, 이를 포함하는 리튬 이차전지에 관한 것이다.

### *배 경 기 술*

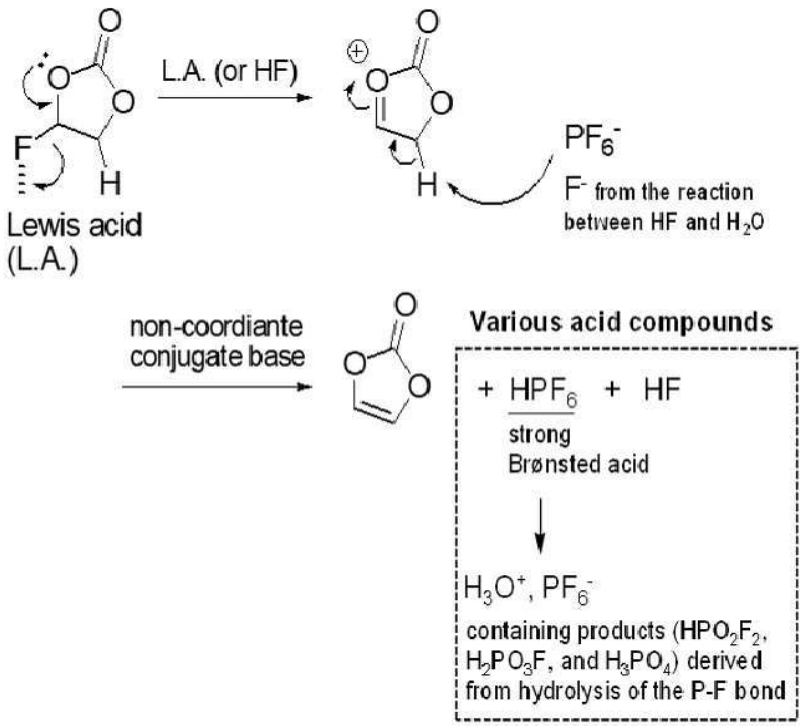
[0002] 모바일 기기에 대한 기술 개발과 수요가 증가함에 따라 에너지원으로서의 이차전지의 수요가 급격히 증가하고 있고, 이차전지 중 높은 에너지 밀도와 전압을 가지는 리튬 이차전지가 널리 사용되고 있다. 일반적으로 리튬 이차전지는 양극, 음극 및 전극 사이에 배치되는 분리막과 전해액을 포함하여 구성되며, 전해액은 유기용매에 리튬염이 적당량 용해된 것을 사용한다.

[0003] 리튬 이차전지의 에너지 밀도를 높이기 위해 고용량의 실리콘계 음극에 대해 많은 연구가 진행되고 있다. 그러나, 탄소(graphite 등)계 음극과는 달리 실리콘계 음극은 충/방전 과정 중에 부피 변화가 약 300~400% 정도로 커서 계면 보호막이 안정하게 유지되지 못하는 문제점이 있다. 이로 인해 반복되는 충전과 방전으로 인한 전해액 분해 등의 다양한 부반응이 지속적으로 발생하게 되며, 그 결과로 전극이 열화된다.

[0004] 따라서, 전극이 열화되는 문제를 방지하기 위하여 전해액이 산화·환원 반응으로 분해되기 전에 먼저 산화·환원돼 양극과 실리콘계 음극의 표면에 보호 피막을 형성하는 다양한 첨가제에 대해 개발이 이루어지고 있다.

[0005] 현재 사용되는 첨가제의 대표적인 예로, 실리콘계 음극 표면의 SEI(Solid Electrolyte Interface) 피막을 형성할 수 있는 플루오로에틸렌 카보네이트(fluoroethylene carbonate, FEC)를 들 수 있다. 그러나, 플루오로에틸렌 카보네이트 (FEC)는 특히 고온 환경에서 활발하게 일어나는 이하의 일련의 반응식 (1)에 의하여 HF, $HPF_6$ 등의 산성물질을 형성할 수 있으며, 형성된 HF, $HPF_6$ 등의 산성물질은 양극 전이금속 용출, SEI 파괴를 유도하여 전지의 수명특성을 저하시킬 수 있는 문제점이 있다.

[0006] <반응식 (1)>




[0007]

[0008] 따라서, 실리콘계 음극을 보호하기 위한 피막을 형성하여 우수한 전지 수명특성을 확보할 수 있는 첨가제에 대한 개발이 요구되는 실정이다.

## 선행기술문헌

### 특허문헌

[0009] (특허문헌 0001) 한국 공개특허공보 제10-2011-0094578호(공개일자: 2011년08월24일)

## 발명의 내용

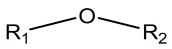
### 해결하려는 과제

[0010] 상술한 문제점을 해결하기 위해, 본 발명은 실리콘계 음극을 보호하기 위한 피막을 형성하여 우수한 전지 수명특성을 확보할 수 있는 첨가제를 제공하고자 한다.

### 과제의 해결 수단

[0011] 상술한 목적을 달성하기 위한 수단으로서 본 명세서는 리튬염, 용매 및 첨가제를 포함하고, 상기 첨가제는 하기 화학식 (1)로 표시되는 화합물을 포함하는 리튬 이차전지용 전해액을 개시한다.

[0012] 화학식 (1)

[0013] 


[0014] 상기 화학식 (1)에서, $R_1$, $R_2$는 각각 독립적으로 3 이상의 플루오르를 포함하는 탄소수 2 내지 6의 직쇄상 또는 분지쇄 상의 알킬기이다.

[0015] 본 발명의 각 리튬 이차전지용 전해액에 있어서, 첨가제는 LUMO 에너지가 -0.6eV 이하일 수 있다.

[0016] 본 발명의 각 리튬 이차전지용 전해액에 있어서, 화학식 (1)로 표시되는 화합물은 비스 트리플루오로에틸 에테

르(bis trifluoroethyl ether, BTFE)일 수 있다.

[0017] 본 발명의 각 리튬 이차전지용 전해액에 있어서, 첨가제는 전해액의 전체 중량 대비 상기 화학식 (1)로 표시되는 화합물을 0.2~2.0중량부로 포함할 수 있다.

[0018] 본 발명의 각 리튬 이차전지용 전해액에 있어서, 첨가제는 플루오로에틸렌 카보네이트(fluoroethylene carbonate, FEC)를 더 포함할 수 있다.

[0019] 본 발명의 각 리튬 이차전지용 전해액에 있어서, 첨가제는 전해액의 전체 중량 대비 플루오로에틸렌 카보네이트(FEC)를 0.2~5.0중량부로 포함할 수 있다.

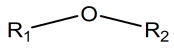
[0020] 본 발명의 각 리튬 이차전지용 전해액에 있어서, 첨가제는 전해액의 전체 중량 대비 상기 화학식 (1)로 표시되는 화합물을 0.5~1.5중량부, 플루오로에틸렌 카보네이트(FEC)를 1.5~2.5중량부로 포함할 수 있다.

[0021] 본 발명의 각 리튬 이차전지용 전해액에 있어서, 용매는 카보네이트계, 에스테르계, 에테르계, 케톤계, 비양성자성 용매 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 1종 이상 포함할 수 있다.

[0022] 본 발명의 각 리튬 이차전지용 전해액에 있어서, 리튬염은 $LiPF_6$, $LiBF_4$, $LiClO_4$, $LiSbF_6$, $LiAsF_6$, $LiN(SO_2C_2F_5)_2$, $LiN(CF_3SO_2)_2$, $LiN(SO_3C_2F_5)_2$, $LiN(SO_2F)_2$, $LiCF_3SO_3$, $LiC_4F_9SO_3$, $LiC_6H_5SO_3$, LiSCN, $LiAlO_2$, $LiAlCl_4$, $LiN(C_xF_{2x+1}SO_2)(C_yF_{2y+1}SO_2)$(여기서, x 및 y는 자연수임), LiCl, LiI, $LiB(C_2O_4)_2$ 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 1종 이상 포함할 수 있다.

[0023] 또한, 상술한 목적을 달성하기 위한 수단으로서 본 명세서는 양극 및 음극을 포함하는 전극, 전극 사이의 분리막 및 리튬염, 용매 및 첨가제를 함유하는 전해액을 포함하고, 첨가제는 하기 화학식 (1)로 표시되는 화합물을 포함하는 리튬 이차전지를 개시한다.

[0024] 화학식 (1)

[0025] 

[0026] 상기 화학식 (1)에서, $R_1$, $R_2$는 각각 독립적으로 3 이상의 플루오르를 포함하는 탄소수 2 내지 6의 직쇄상 또는 분지쇄 상의 알킬기이다.

[0027] 본 발명의 각 리튬 이차전지에 있어서, 첨가제는 LUMO 에너지가 -0.6eV 이하일 수 있다.

[0028] 본 발명의 각 리튬 이차전지에 있어서, 양극은 Ni, Co, Mn을 포함하며, Ni이 60~99%로 함유된 양극 활물질로 마련될 수 있다.

[0029] 본 발명의 각 리튬 이차전지에 있어서, 음극은 Si이 5~90%로 함유된 음극 활물질로 마련될 수 있다.

[0030] 본 발명의 각 리튬 이차전지에 있어서, 이온전도도가 8.25(mS/cm) 이상일 수 있다.

[0031] 본 발명의 각 리튬 이차전지에 있어서, 25℃에서 초기 방전용량 대비 충·방전 150회 이후의 방전용량의 백분율이 70% 이상일 수 있다.

[0032] 본 발명의 각 리튬 이차전지에 있어서, 45℃에서 초기 방전용량 대비 충·방전 200회 이후의 방전용량의 백분율이 60% 이상일 수 있다.

[0033] 본 발명의 각 리튬 이차전지에 있어서, 45℃에서 충·방전 200회 이후의 저항이 7Ω 이하일 수 있다.

[0034] 본 발명의 각 리튬 이차전지에 있어서, 60℃에서 초기 방전용량 대비 충·방전 140회 이후의 방전용량의 백분율이 55% 이상일 수 있다.

## *발명의 효과*

[0035] 본 발명의 일 예에 따른 리튬 이차전지용 전해액 및 이를 포함하는 리튬 이차전지는 전극을 보호하기 위한 피막을 형성하여, 우수한 전지 수명특성을 확보할 수 있는 첨가제를 함유한다.

[0036] 본 발명의 일 예에 따른 리튬 이차전지 전해액 및 이를 포함하는 리튬 이차전지는 전지의 구동 환경이 고온인 경우에도 우수한 전지 수명특성을 확보할 수 있는 첨가제를 함유한다.

[0037] 본 발명의 일 예에 따른 리튬 이차전지 전해액 및 이를 포함하는 리튬 이차전지는 첨가제를 첨가하였음에도 이온전도도가 유지되며, 반복 충·방전 시에도 저항의 증가가 크지 않을 수 있다.

## 도면의 간단한 설명

[0038] 도 1은 표 2의 기준 조성, 실시예 1, 비교예 1~2에 따른 이차전지의 충·방전 사이클 횟수에 따른 방전용량을 도시한 그래프이다.

도 2는 표 3의 기준 조성, 실시예 1~3, 비교예 3에 따른 이차전지의 충·방전 사이클 횟수에 따른 방전용량을 도시한 그래프이다.

도 3은 표 4의 각 실시예 및 비교예에 따른 이차전지의 충·방전 사이클 횟수에 따른 방전용량을 도시한 그래프이다.

도 4는 표 5의 각 실시예 및 비교예에 따른 이차전지의 충·방전 사이클 횟수에 따른 방전용량을 도시한 그래프이다.

도 5는 표 6의 각 실시예 및 비교예에 따른 이차전지의 충·방전 사이클 횟수에 따른 저항값을 도시한 그래프이다.

## 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0039] 이하에서는 본 발명의 바람직한 실시형태들을 설명한다. 그러나, 본 발명의 실시형태는 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 기술사상이 이하에서 설명하는 실시형태로 한정되는 것은 아니다. 또한, 본 발명의 실시형태는 당해 기술분야에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 더욱 완전하게 설명하기 위해서 제공되는 것이다.

[0040] 본 출원에서 사용하는 용어는 단지 특정한 예시를 설명하기 위하여 사용되는 것이다. 때문에 가령 단수의 표현은 문맥상 명백하게 단수여야만 하는 것이 아닌 한, 복수의 표현을 포함한다. 덧붙여, 본 출원에서 사용되는 "포함하다" 또는 "구비하다" 등의 용어는 명세서 상에 기재된 특징, 단계, 기능, 구성요소 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 명확히 지칭하기 위하여 사용되는 것이지, 다른 특징들이나 단계, 기능, 구성요소 또는 이들을 조합한 것의 존재를 예비적으로 배제하고자 사용되는 것이 아님에 유의해야 한다.

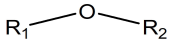
[0041] 한편, 다르게 정의되지 않는 한, 본 명세서에서 사용되는 모든 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가진 것으로 보아야 한다. 따라서, 본 명세서에서 명확하게 정의하지 않는 한, 특정 용어가 과도하게 이상적이거나 형식적인 의미로 해석되어서는 안 된다. 가령, 본 명세서에서 단수의 표현은 문맥상 명백하게 예외가 있지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다.

[0042] 또한, 본 명세서의 "약", "실질적으로" 등은 언급한 의미에 고유한 제조 및 물질 허용오차가 제시될 때 그 수치에서 또는 그 수치에 근접한 의미로 사용되고, 본 발명의 이해를 돕기 위해 정확하거나 절대적인 수치가 언급된 개시 내용을 비양심적인 침해자가 부당하게 이용하는 것을 방지하기 위해 사용된다.

[0043] 또한, 본 명세서의 "음극"은 실리콘(Si)을 함유하는 음극을 의미하나, 실리콘만을 함유하는 것으로 제한되어 해석되지 않는다.

[0044] 본 발명의 일 예에 따른 리튬 이차전지용 전해액은 리튬염, 용매 및 첨가제를 포함하고, 상기 첨가제는 하기 화학식 (1)로 표시된다.

[0045] 화학식 (1)

[0046] 


[0047] 상기 화학식 (1)에서, $R_1$, $R_2$는 각각 독립적으로 3 이상의 플루오르를 포함하는 탄소수 2 내지 6의 직쇄상 또는 분지쇄 상의 알킬기이다.

[0048] 이하에서, 본 발명의 전해액의 구성요소를 각각 설명한다.

[0049] 리튬염

[0050] 본 발명에서 리튬염은 통상의 리튬염을 사용하면 되고, 특별히 한정하지 않는다. 본 발명의 일 에에 따르면, 리

튬염은 $LiPF_6$, $LiBF_4$, $LiClO_4$, $LiSbF_6$, $LiAsF_6$, $LiN(SO_2C_2F_5)_2$, $LiN(CF_3SO_2)_2$, $LiN(SO_3C_2F_5)_2$, $LiN(SO_2F)_2$, $LiCF_3SO_3$, $LiC_4F_9SO_3$, $LiC_6H_5SO_3$, LiSCN, $LiAlO_2$, $LiAlCl_4$, $LiN(C_xF_{2x+1}SO_2)(C_yF_{2y+1}SO_2)$(여기서, x 및 y는 자연수임), LiCl, LiI, $LiB(C_2O_4)_2$ 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 1종 이상 포함한다.

[0051] 이 중에서도, 무기 리튬염으로서 불소 원자를 갖는 화합물을 이용하면, 유리(free)의 이온이 SEI 형성을 촉진하고, 전극 표면에 부동태 피막을 형성하여 내부 저항의 증가를 억제할 수 있다. 또한, 무기 리튬염으로서 인 원자를 갖는 화합물을 이용하면, 유리(free)의 불소 원자를 방출하기 쉬워지기 때문에 보다 바람직하며, 상술한 관점에서 본 발명의 리튬염은 $LiPF_6$가 특히 바람직하다.

[0052] 이하, 본 발명의 용매에 대하여 상세히 설명한다.

[0053] 용매

[0054] 본 발명에서 용매는 통상의 용매를 사용하면 되고, 특별히 한정되지 않는다. 본 발명의 일 예에 따르면, 용매는 카보네이트계, 에스테르계, 에테르계, 케톤계, 비양성자성 용매 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 1종 이상 포함한다.

[0055] 본 발명의 일 예에 따르면, 카보네이트계 용매로는 디메틸 카보네이트(dimethyl carbonate, DMC), 디에틸 카보네이트(diethyl carbonate, DEC), 디프로필 카보네이트(dipropyl carbonte, DPC), 메틸프로필 카보네이트(methylpropyl carbonate, MPC), 에틸프로필 카보네이트(ethylpropyl carbonte, EPC), 에틸메틸 카보네이트(ethylmethyl carbonate, EMC), 에틸렌 카보네이트(ethylene carbonte, EC), 프로필렌 카보네이트(propylene carbonte, PC), 부틸렌 카보네이트(butylene carbonate, BC) 등을 들 수 있다.

[0056] 본 발명의 일 예에 따르면, 에스테르계 용매로는 메틸 아세테이트(methyl acetate, MA), 에틸 아세테이트(ethyl acetate, EA), n-프로필 아세테이트(n-propyl acetate, n-PA), 1,1-디메틸에틸 아세테이트(1,1-dimethylethyl acetate, DMEA), 메틸프로피오네이트(methyl propionate, MP), 에틸프로피오네이트(ethyl propionate, EP), γ-부티로락톤(γ-butyrolacton, GBL), 데카놀라이드(decanolide), 발레로락톤(valerolactone), 메발로노락톤(mevalonolactone), 카프로락톤(caprolactone) 등을 들 수 있다.

[0057] 본 발명의 일 예에 따르면, 에테르계 용매로는 디부틸 에테르(dibutyl ether), 테트라글라임(tetraethylene glycol dimethyl ether, TEGDME), 디글라임(diethylene glycol dimethyl ether, DEGDME), 디메톡시에탄(dimethoxy ethane), 2-메틸테트라히드로퓨란(2-methyltetrahydrofuran), 테트라히드로퓨란(tetrahydrofuran) 등을 들 수 있다.

[0058] 본 발명의 일 예에 따르면, 케톤계 용매로는 시클로헥사논(cyclohexanone) 등을 들 수 있다.

[0059] 본 발명의 일 예에 따르면, 비양자성 용매로는 R-CN(여기서, R은 탄소수 2 내지 20의 직쇄상, 분지상 또는 환구조의 탄화수소기이며, 이중결합 방향 환 또는 에테르 결합을 포함할 수 있다)등의 니트릴류, 디메틸포름아미드(dimethyl formamide, DMF)등의 아미드류, 1,3-디옥솔란 등의 디옥솔란류 설포란 (sulfolane)류 등을 들 수 있다.

[0060] 상술한 용매는 단독 또는 혼합하여 사용할 수 있으며, 혼합하여 사용하는 경우의 혼합 비율은 목적하는 전지 성능에 따라 적절하게 조절할 수 있다. 또한, 이상에서는 본 발명 용매의 예시를 열거하였으나, 본 발명의 사상은 이에 한정되지 않고 당해 기술분야의 통상의 기술자가 적절히 설계 변경할 수 있다.

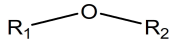
[0061] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 용매로서 카보네이트계 용매를 사용할 수 있으며, 에틸렌 카보네이트(ethylene carbonate, EC), 에틸 메틸 카보네이트(ethyl methyl carbonate, EMC), 디메틸 카보네이트(dimethyl catbonate, DMC), 디에틸 카보네이트(diethyl catbonate, DEC) 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 1종 이상을 포함한 용매를 사용할 수 있다. 이하에서 본 발명 전해액의 핵심적인 구성에 해당하는 첨가제에 대하여 상세히 설명한다.

[0062] 첨가제

[0063] 본 발명에서 첨가제는 음극을 보호하기 위한 피막을 형성하여, 우수한 전지 수명특성을 확보할 수 있는 핵심적인 구성에 해당한다.

[0064] 본 발명의 일 예에 따르면, 첨가제는 하기 화학식 (1)로 표시되는 화합물을 포함할 수 있다.

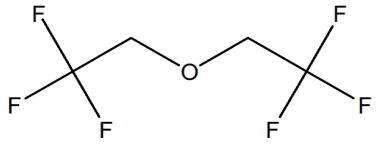
[0065] 화학식 (1)

[0066] 

[0067] (상기 화학식 (1)에서, $R_1$, $R_2$는 각각 독립적으로 3 이상의 플루오르를 포함하는 탄소수 2 내지 6의 직쇄상 또는 분지쇄 상의 알킬기이다.)

[0068] 화학식 (1)로 표시되는 화합물은 일 예로, 이하의 화학식 (2)로 표시되는 비스 트리플루오로에틸 에테르(bis trifluoroethyl ether, BTFE)일 수 있다.

[0069] 화학식 (2)

[0070] 

[0071] 또한, 본 발명의 일 예에 따른 첨가제는 우수한 수명특성의 확보를 위하여 플루오로에틸렌 카보네이트(fluoroethylene carbonate, FEC)를 더 포함할 수 있다.

[0072] 첨가제의 환원 분해 경향성이 용매보다 높은 경우 첨가제는 전지의 구동 시 용매보다 먼저 환원 분해되어 음극 표면에 SEI 피막을 형성할 수 있다. 형성된 음극 표면의 SEI 피막은 음극이 충·방전의 반복으로 형성된 산성물질 등에 의해 열화되는 것을 보호할 수 있으므로, 전지의 우수한 수명특성을 확보할 수 있다.

[0073] 본 발명의 용매의 일 예로서 카보네이트계 용매인 EC, EMC, DMC, DEC를 사용할 수 있으며, EC, EMC, DMC, DEC의 LUMO 에너지는 각각 -0.3310eV, 0.0435eV, 0.0479eV, 0.0454eV이다. 이에 따라, 본 발명에서 첨가제의 LUMO 에너지는 첨가제의 조성 화합물의 비율의 제어를 통해 -0.6eV 이하로 확보될 수 있다. 예를 들면, BTFE의 LUMO 에너지는 약 -0.63eV이며, FEC의 LUMO 에너지는 약 -0.84eV이다. 이에 따라, 각 조성 화합물의 LUMO 에너지를 고려하여 단독 또는 혼합하여 사용될 수 있으며, 혼합하여 사용되는 경우의 혼합 비율은 LUMO 에너지를 -0.6eV 이하로 확보할 수 있도록 적절하게 조절될 수 있다. 이상에서는 LUMO 에너지를 제어하기 위한 본 발명의 예시를 기재하였으나, 본 발명의 사상은 이에 한정되지 않고 화학식 (1)로 표시되는 화합물과 FEC를 단독 또는 혼합하여 첨가제로서 사용할 수 있다.

[0074] 또한, 상술한 바를 고려하여 본 발명의 일 예에 따르면, 전극 계면 및 전해액 벌크를 안정화하기 위하여 용매로서 바람직하게는 본 발명의 첨가제보다 환원 분해 경향성이 낮은 카보네이트계 용매(EC, EMC, DMC, DEC)를 사용할 수 있다.

[0075] 본 발명의 일 예에 따른 첨가제는 전해액의 전체 중량 대비 화학식 (1)로 표시되는 화합물을 0.2~2.0중량부로 포함할 수 있다. 화학식 (1)로 표시되는 화합물을 0.2중량부 미만으로 포함하는 경우에는 음극을 보호하기 위한 피막을 충분히 형성하지 못하여 수명특성의 확보가 어렵다. 화학식 (1)로 표시되는 화합물을 2.0중량부를 초과하여 포함하는 경우에는 이온전도도가 저하될 수 있기 때문에 적절하지 않다.

[0076] 일 예에 따르면, 첨가제는 보다 우수한 수명특성의 확보를 위하여 플루오로에틸렌 카보네이트(FEC)를 더 포함할 수 있으며, 전해액의 전체 중량 대비 FEC는 0.2~5.0중량부로 포함될 수 있다. FEC를 0.2중량부 미만으로 포함하는 경우에는 음극을 보호하기 위한 피막을 충분히 형성하지 못하여 수명특성의 확보가 어려울 수 있다. FEC를 5.0중량부를 초과하여 포함하는 경우에는 이온전도도가 저하될 수 있으며, 과다 첨가로 전지의 수명특성을 저하시키는 HF, $HPF_6$ 등의 산성물질을 형성할 수 있기 때문에 적절하지 않다.

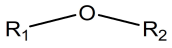
[0077] 일 예에 따르면, 전지의 수명특성을 저하시키는 HF, $HPF_6$ 등의 산성물질을 형성할 수 있는 FEC의 함량 감소 및 음극의 피막 형성 효과를 모두 고려하여, 첨가제는 가장 바람직하게는 전해액의 전체 중량 대비 화학식 (1)로 표시되는 화합물을 0.5~1.5중량부, FEC를 1.5~2.5중량부로 포함할 수 있다. 상기 범위 내로 제조된 첨가제를 포함하는 이차전지는 이온전도도가 8.35mS/cm 이상일 수 있으며, 25℃에서 초기 방전용량 대비 충·방전 150회 이후의 방전용량의 백분율이 73% 이상일 수 있다.

[0078] 이하에서는 본 발명의 전해액 및 이를 포함하는 리튬 이차전지에 대해서 서술한다.

[0079] 이차전지

[0080] 본 발명의 일 예에 따른 리튬 이차전지는 양극 및 음극을 포함하는 전극, 상기 전극 사이의 분리막 및 리튬염, 용매 및 첨가제를 함유하는 전해액을 포함하고, 상기 첨가제는 하기 화학식 (1)로 표시되는 화합물을 포함한다.

[0081] 화학식 (1)

[0082] 

[0083] 상기 화학식 (1)에서, $R_1$, $R_2$는 각각 독립적으로 3 이상의 플루오르를 포함하는 탄소수 2 내지 6의 직쇄상 또는 분지쇄 상의 알킬기이다.

[0084] 본 발명의 리튬 이차전지는 전해액에 첨가제를 함유함으로써 음극을 보호하기 위한 피막을 형성하여, 우수한 전지 수명특성을 확보할 수 있다. 본 발명의 전해액에 대해서는 이상에서 서술하였으므로, 아래에서는 편의상 전해액에 대한 설명을 생략하도록 한다.

[0085] 본 발명의 양극은 리튬 이차전지에서 통상적으로 사용되는 것이라면 모두 사용될 수 있다. 일 예에 따르면 본 발명의 양극은 Ni, Co, Mn을 포함하며, Ni이 60~99% 함유된 양극 활물질로 마련될 수 있다.

[0086] 다른 실시예에 따르면, 양극 활물질은 NCM 소재로 구성될 수 있으며, 일 예로 NCM 811, NCM 622 등을 들 수 있다. 여기서, NCM 소재란 3원계 소재로 니켈, 코발트, 망간으로 이루어진 소재로 해석될 수 있다. 또한, NCM 이후의 숫자는 각각 니켈, 코발트, 망간의 비율을 의미하는 것으로 해석될 수 있다.

[0087] 그러나, 위에서 열거한 양극 활물질의 예시들은 단지 통상의 기술자의 이해를 돕기 위해 기재된 것으로, 본 발명의 기술 사상을 한정하기 위해 기재한 것은 아님을 유의하여야 한다.

[0088] 본 발명의 음극은 Si이 5~90%로 함유된 음극 활물질로 마련될 수 있다. 본 발명에서는 Si이 함유된 음극 활물질로 음극을 마련함으로써, 고용량의 리튬 이차전지를 확보할 수 있다.

[0089] 본 발명의 분리막은 리튬 이차전지에서 통상적으로 사용되는 것이라면 모두 사용될 수 있다. 예를 들어, 유리섬유, 폴리에스테르, 테프론, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE) 또는 이들의 조합물 중에서 선택되는 것일 수 있다. 그러나, 위에서 열거한 분리막의 예시들은 단지 통상의 기술자의 이해를 돕기 위해 기재된 것으로, 본 발명의 기술 사상을 한정하기 위해 기재한 것은 아님을 유의하여야 한다.

[0090] 본 발명에 따른 리튬 이차전지는 첨가제를 첨가하였음에도 높은 이온전도도를 확보할 수 있다. 본 발명의 일 예에 따른 리튬 이차전지는 이온전도도가 8.25(mS/cm) 이상일 수 있다.

[0091] 본 발명에 따른 리튬 이차전지는 첨가제로서 FEC 및 화학식 (1)로 표시되는 화합물을 단독 또는 혼합하여 조성하여 우수한 수명특성을 확보한다. 본 발명의 일 예에 따른 리튬 이차전지는 초기 방전용량 대비 충·방전 150회 이후의 방전용량의 백분율이 70% 이상일 수 있으며, 초기 방전용량 대비 충·방전 200회 이후의 방전용량의 백분율이 60% 이상일 수 있다. 또한, 충·방전 200회 이후의 저항이 7Ω 이하일 수 있다.

[0092] 또한, 일 예에 따르면, 전지의 수명특성을 저하시키는 HF, $HPF_6$ 등의 산성물질을 형성할 수 있는 FEC의 함량 감소 및 음극의 피막 형성 효과를 모두 고려하여, 첨가제는 가장 바람직하게는 전해액의 전체 중량 대비 화학식 (1)로 표시되는 화합물을 0.5~1.5중량부, FEC를 1.5~2.5중량부로 포함할 수 있다. 상기 범위 내로 제조된 첨가제를 포함하는 이차전지는 이온전도도가 8.35mS/cm 이상일 수 있으며, 초기 방전용량 대비 충·방전 150회 이후의 방전용량의 백분율이 73% 이상일 수 있다.

[0093] 본 발명의 첨가제를 구비한 리튬 이차전지는 향상된 수명특성을 가지므로 다양한 전자기기의 전원으로 이용될 수 있다. 전자기기의 예시로는, 에어컨, 세탁기, TV, 냉장고, 냉동고, 냉방 기기, 노트북, 태블릿, 스마트폰, PC 키보드, PC용 디스플레이, 데스크탑형 PC, CRT 모니터, 프린터, 일체형 PC, 마우스, 하드 디스크, PC 주변기기 등을 들 수 있다.

[0094] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 보다 구체적으로 설명하고자 한다. 다만, 하기의 실시예는 본 발명을 예시하여 보다 상세하게 설명하기 위한 것일 뿐, 본 발명의 권리범위를 한정하기 위한 것이 아니라는 점에 유의할 필요가 있다. 본 발명의 권리범위는 특허청구범위에 기재된 사항과 이로부터 합리적으로 유추되는 사항에 의해 결정되는 것이기 때문이다.

[0095] {실시예}

[0096] 이하에서는 기준 조성이 되는 전해액의 제조과정을 간략하게 설명한 후, 각 실시예 및 비교예의 조성을 표 1로

나타내었다. 그 다음, 상기 표 1에 기초하여 비교예 및 발명예의 전해액을 포함하는 리튬 이차전지의 성능을 평가한다.

[0097] 기준 조성의 제조

[0098] 전해액의 용매로서 에틸렌 카보네이트(EC), 에틸메틸 카보네이트(EMC) 및 디에틸 카보네이트(DEC)를 사용하여, 각각 25:45:30의 부피비로 혼합 용매를 준비하고, 상기 혼합 용매에 0.5M $LiPF_6$, 0.5M LiFSi를 용해하여 전해액을 제조하였다. 상기 제조된 전해액과 함께, 양극으로는 $LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2$, 음극으로는 Si 및 흑연을 사용하여 파우치 풀 셀을 제조하였다.

[0099] 실시예 1, 비교예 1~2의 제조

[0100] 실시예 1은 첨가제로서 전체 전해액 중량 대비 비스 트리플루오로에틸 에테르(BTFE)를 1.0중량부 첨가하는 것 외에는 상기 기준 조성과 동일한 조건으로 제조되었다.

[0101] 비교예 1, 2는 첨가제로서 전체 전해액 중량 대비 비스 트리플루오로에틸 에테르(BTFE)를 각각 3.0, 5.0중량부 첨가하는 것 외에는 상기 기준 조성과 동일한 조건으로 제조되었다.

[0102] 실시예 2~3, 비교예 3의 제조

[0103] 실시예 2는 첨가제로서 전체 전해액 중량 대비 비스 트리플루오로에틸 에테르(BTFE)를 1.0중량부, 플루오로에틸렌 카보네이트(FEC)를 3.0중량부 첨가하는 것 외에는 상기 기준 조성과 동일한 조건으로 제조되었다.

[0104] 실시예 3은 첨가제로서 전체 전해액 중량 대비 비스 트리플루오로에틸 에테르(BTFE)를 1.0중량부, 플루오로에틸렌 카보네이트(FEC)를 2.0중량부 첨가하는 것 외에는 상기 기준 조성과 동일한 조건으로 제조되었다.

[0105] 비교예 3은 첨가제로서 전체 전해액 중량 대비 플루오로에틸렌 카보네이트(FEC)를 3.0중량부 첨가하는 것 외에는 상기 기준 조성과 동일한 조건으로 제조되었다.

[0106] 이하에서, 각 실시예 및 비교예의 리튬 이차전지의 성능을 평가한다.

[0107] (1) 이온전도도 평가: 첨가제 종류에 따른 이온전도도

[0108] 각 실시예 및 비교예의 이온전도도를 측정한 결과를 이하의 표 1에 나타내었다. 표 1에서 중량부는 전체 전해액 중량 대비 첨가제의 각 성분 화합물 중량의 비로 산출되었다.

표 1

[0109]

| 샘플 | 첨가제 | | 이온전도도 (mS/cm) |
|---|---|---|---|
| | BTFE (중량부) | FEC (중량부) | |
| 기준 조성 | - | - | 8.38 |
| 실시예 1 | 1.0 | - | 8.29 |
| 비교예 1 | 3.0 | - | 8.04 |
| 비교예 2 | 5.0 | - | 7.84 |
| 실시예 2 | 1.0 | 3.0 | 8.31 |
| 실시예 3 | 1.0 | 2.0 | 8.35 |
| 비교예 3 | - | 3.0 | 8.28 |

[0110] 상기 표 1의 첨가제를 첨가하지 않은 기준 조성의 이온전도도와 각 실시예 및 비교예의 이온전도도를 대비하여 이하에서 평가한다.

[0111] 실시예 1은 첨가제로서 전체 전해액 중량 대비 비스 트리플루오로에틸 에테르(BTFE)를 1중량부 첨가하였음에도 이온전도도가 8.29mS/cm로 측정되어 기준 조성 대비 이온전도도의 저하가 크지 않음을 알 수 있다. 반면, 비스 트리플루오로에틸에테르(BTFE)를 2.0중량부를 초과하여 첨가한 비교예 1,2의 경우 이온전도도의 저하가 상당함을 알 수 있다. 이로부터, 본 발명과 같이 화학식 (1)로 표시되는 화합물 및 그 일 예인 비스 트리플루오로에틸 에테르(BTFE)는 0.2~2.0중량부로 첨가하는 것이 바람직한 것을 알 수 있다.

[0112] 실시예 2,3은 첨가제로서 전체 전해액 중량 대비 비스 트리플루오로에틸 에테르(BTFE)를 1.0중량부, 플루오로에틸렌 카보네이트(FEC)를 2.0중량부,3.0중량부 첨가하였음에도 이온전도도가 각각 8.31mS/cm, 8.35mS/cm로 측정

되어 기준 조성 대비 이온전도도의 저하가 크지 않았음을 알 수 있다. 반면, 플루오로에틸렌 카보네이트(FEC)만 3.0중량부 첨가한 비교예 3의 경우 기준 조성 대비 이온전도도의 저하가 크지는 않으나, 본 실시예 2,3 대비 이온전도도가 높지 않음을 알 수 있다.

[0113] (2) 수명특성 평가: 첨가제 조성에 따른 수명특성(상온(25℃))

[0114] 각 발명예 및 비교예의 충·방전 결과를 이하의 표 2,3 및 도 1,2에 나타내었다. 표 2,3 및 도 1,2의 충·방전 결과는 상온(25℃)에서 측정된 결과이다.

[0115] 표 2에서 $100^{th}$ 수명특성(%)은 초기 방전용량 대비 충·방전 100회 이후의 방전용량을 백분율로 나타낸 것이며, 표 3에서 $150^{th}$ 수명특성(%)은 초기 방전용량 대비 충·방전 150회 이후의 방전용량을 백분율로 나타낸 것이다. 표 2,3에서 중량부는 전체 전해액 중량 대비 첨가제의 각 성분 화합물 중량의 비로 산출되었다.

[0116] 도 1은 표 2의 기준 조성, 실시예 1, 비교예 1~2에 따른 이차전지의 충·방전 사이클 횟수에 따른 방전용량을 도시한 그래프이다. 도 1에서 도시된 방전용량의 기울기가 낮을수록 충·방전 사이클 횟수에 따른 방전용량 변화가 적으므로 수명특성이 더 우수하다. 도 1에서 가로축은 사이클 횟수, 세로축은 방전용량(mAh/g)을 의미한다.

[0117] 도 2는 표 3의 기준 조성, 실시예 1~3, 비교예 3에 따른 이차전지의 충·방전 사이클 횟수에 따른 방전용량을 도시한 그래프이다. 도 2에서 도시된 방전용량의 기울기가 낮을수록 충·방전 사이클 횟수에 따른 방전용량 변화가 적으므로 수명특성이 더 우수하다. 도 2에서 가로축은 사이클 횟수, 세로축은 방전용량(mAh/g)을 의미한다.

표 2

[0118]

| 샘플 | 첨가제 | | $100^{th}$ 수명특성 (%) |
|---|---|---|---|
| | BTFE (중량부) | FEC (중량부) | |
| 기준 조성 | - | - | 63.1 |
| 실시예 1 | 1.0 | - | 82.7 |
| 비교예 1 | 3.0 | - | 67.9 |
| 비교예 2 | 5.0 | - | 69.3 |

[0119] 상기 표 2를 참조하면, 실시예 1은 $100^{th}$ 수명특성이 첨가제를 첨가하지 않은 기준 조성보다 우수하여, 비스 트리플루오로에틸에테르(BTFE)를 첨가함으로 인해 수명특성이 향상되었음을 알 수 있다.

[0120] 반면, 비스 트리플루오로에틸에테르(BTFE)를 2.0중량부를 초과하여 과다 첨가한 비교예 1~2의 경우 $100^{th}$ 수명특성이 실시예 1보다 낮아 비스 트리플루오로에틸에테르(BTFE)를 과다 첨가하는 경우 수명특성이 도리어 저하될 수 있음을 알 수 있다.

[0121] 또한, 도 1을 참조하면 실시예 1의 사이클 횟수에 따른 방전용량의 기울기가 기준 조성 및 비교예에 비하여 작아, 사이클 횟수에 따른 방전용량 변화가 작으므로, 수명특성이 비교예보다 우수함을 알 수 있다.

표 3

[0122]

| 샘플 | 첨가제 | | $150^{th}$ 수명특성 (%) |
|---|---|---|---|
| | BTFE (중량부) | FEC (중량부) | |
| 기준 조성 | - | - | 38.3 |
| 실시예 1 | 1.0 | - | 72.3 |
| 실시예 2 | 1.0 | 3.0 | 73 |
| 실시예 3 | 1.0 | 2.0 | 73.3 |
| 비교예 3 | - | 3.0 | 63.7 |

[0123] 상기 표 3을 참조하면, 실시예 1~3은 $150^{th}$ 수명특성이 첨가제를 첨가하지 않은 기준 조성보다 현저하게 우수하

여, 본 발명의 첨가제(BTFE, FEC)를 첨가함으로 인해 수명특성이 향상되었음을 알 수 있다.

[0124] 반면, 플루오로에틸렌 카보네이트(FEC)만을 첨가한 비교예 3은 $150^{th}$ 수명특성이 실시예 1~3보다 낮아 비스 트리플루오로에틸에테르(BTFE)를 첨가하는 것이 수명특성의 향상에 더 유리함을 알 수 있다.

[0125] 또한, 비스 트리플루오로에틸에테르(BTFE)를 단독으로 구성한 실시예 1보다 플루오로에틸렌 카보네이트(FEC)를 혼합 구성한 실시예 2,3의 수명특성이 높으므로, 비스 트리플루오로에틸에테르(BTFE)를 플루오로에틸렌 카보네이트(FEC)를 혼합 구성하는 것이 수명특성의 향상에 더 유리함을 알 수 있다.

[0126] 한편, 실시예 3은 플루오로에틸렌 카보네이트(FEC)를 실시예 2보다 더 적게 포함하고 있음에도 실시예 3의 수명특성이 실시예 2보다 높았다. 이는 플루오로에틸렌 카보네이트(FEC)의 음극의 피막 형성 효과보다 플루오로에틸렌 카보네이트(FEC)의 첨가로 인해 형성된 산성물질이 전극을 열화시키는 효과가 더 컸기 때문이다.

[0127] 따라서, 실시예 3과 같이 전지의 수명특성을 저하시키는 HF, $HPF_6$ 등의 산성물질을 형성할 수 있는 FEC의 함량 감소 및 음극의 피막 형성 효과를 모두 고려하여, 첨가제는 전해액의 전체 중량 대비 화학식 (1)로 표시되는 화합물(BTFE 포함)을 0.5~1.5중량부, FEC를 1.5~2.5중량부로 포함하는 것이 바람직함을 알 수 있다.

[0128] 또한, 도 2를 참조하면 실시예 1~3의 사이클 횟수에 따른 방전용량의 기울기가 기준 조성 및 비교예 3에 비하여 작아, 실시예 1~3의 이차전지의 수명특성이 기준 조성 및 비교예의 이차전지보다 우수함을 알 수 있다.

[0129] 상술한 결과로부터, 본 발명의 첨가제로 수명특성이 향상됨을 알 수 있다. 본 발명은 HF, $HPF_6$ 등의 산성물질을 형성할 수 있는 FEC의 함량 감소 및 음극의 피막 형성 효과를 모두 고려하여 첨가제로서 FEC 및 화학식 (1)로 표시되는 화합물(BTFE 포함)을 적정량으로 구성하여 우수한 수명특성을 확보한다.

[0130] (3) 수명특성 평가: 첨가제 조성에 따른 수명특성(고온(45℃, 60℃))

[0131] 각 발명예 및 비교예의 충방전 결과를 이하의 표 4,5 및 도 3,4에 나타내었다. 표 4 및 도 3의 충방전 결과는 45℃에서 측정된 결과이다. 표 5 및 도 4의 충방전 결과는 60℃에서 측정된 결과이다.

[0132] 표 4에서 $200^{th}$ 수명특성(%)은 초기 방전용량 대비 충방전 200회 이후의 방전용량을 백분율로 나타낸 것이며, 표 5에서 $140^{th}$ 수명특성(%)은 초기 방전용량 대비 충방전 140회 이후의 방전용량을 백분율로 나타낸 것이다. 표 4,5에서 중량부는 전체 전해액 중량 대비 첨가제의 각 성분 화합물 중량의 비로 산출되었다.

[0133] 도 3은 표 4의 각 실시예 및 비교예에 따른 이차전지의 충방전 사이클 횟수에 따른 방전용량을 도시한 그래프이다. 도 3에서 도시된 방전용량의 기울기가 낮을수록 충방전 사이클 횟수에 따른 방전용량 변화가 적으므로 수명특성이 더 우수하다. 도 3에서 가로축은 사이클 횟수, 세로축은 방전용량(mAh/g)을 의미한다.

[0134] 도 4는 표 5의 각 실시예 및 비교예에 따른 이차전지의 충방전 사이클 횟수에 따른 방전용량을 도시한 그래프이다. 도 4에서 도시된 방전용량의 기울기가 낮을수록 충방전 사이클 횟수에 따른 방전용량 변화가 적으므로 수명특성이 더 우수하다. 도 4에서 가로축은 사이클 횟수, 세로축은 방전용량(mAh/g)을 의미한다.

표 4

[0135]

| 샘플 | 첨가제 | | $200^{th}$ 수명특성 (%) |
|---|---|---|---|
| | BTFE (중량부) | FEC (중량부) | |
| 실시예 1 | 1.0 | - | 65.9 |
| 실시예 2 | 1.0 | 3.0 | 62.0 |
| 실시예 3 | 1.0 | 2.0 | 61.1 |
| 비교예 3 | - | 3.0 | 54.6 |

[0136] 표 4를 참조하면, 플루오로에틸렌 카보네이트(FEC)만을 첨가한 비교예 3은 고온인 45℃에서의 $200^{th}$ 수명특성이 실시예 1~3보다 낮아 비스 트리플루오로에틸에테르(BTFE)를 첨가하는 것이 수명특성의 향상에 더 유리함을 알 수 있다.

[0137] 한편, 위 상온에서의 수명특성 결과와는 달리 비스 트리플루오로에틸에테르(BTFE)를 단독으로 구성한 실시예 1

보다 플루오로에틸렌 카보네이트(FEC)를 혼합 구성한 실시예 2,3의 수명특성이 낮았다. 이는, 플루오로에틸렌 카보네이트(FEC)는 고온 환경에서 HF, $HPF_6$ 등의 산성물질을 형성하여 전극이 열화되었기 때문이다. 이에 따라, 전지의 구동 환경이 고온일 경우 플루오로에틸렌 카보네이트(FEC)를 포함하지 않고, 비스 트리플루오로에틸에테르(BTFE)를 단독으로 구성하는 것이 수명특성의 측면에서 유리함을 알 수 있다.

[0138] 또한, 도 3을 참조하면 실시예 1~3의 사이클 횟수에 따른 방전용량의 기울기가 기준 조성 및 비교예 3에 비하여 작아, 사이클 횟수에 따른 방전용량 변화가 작으므로, 수명특성이 비교예보다 우수함을 알 수 있다.

표 5

[0139]

| 샘플 | 첨가제 | | 140th 수명특성 (%) |
|---|---|---|---|
| | BTFE (중량부) | FEC (중량부) | |
| 실시예 2 | 1.0 | 3.0 | 54.6 |
| 비교예 3 | - | 3.0 | 22.6 |

[0140] 표 5를 참조하면, 플루오로에틸렌 카보네이트(FEC)만을 첨가한 비교예 3은 고온인 60℃에서의 140th 수명특성이 실시예 2보다 낮아 비스 트리플루오로에틸에테르(BTFE)를 첨가하는 것이 수명특성의 향상에 더 유리함을 알 수 있다.

[0141] 또한, 도 4를 참조하면 실시예 2의 사이클 횟수에 따른 방전용량의 기울기가 기준 조성 및 비교예 3에 비하여 작아, 사이클 횟수에 따른 방전용량 변화가 작으므로, 수명특성이 비교예보다 우수함을 알 수 있다.

[0142] 상술한 결과로부터, 상온(25℃)에서 첨가제로 FEC 및 화학식 (1)로 표시되는 화합물(BTFE 포함)을 적정량으로 구성하여 수명특성을 확보하는 것과는 달리, 전지의 구동 환경이 고온일 경우 화학식 (1)로 표시되는 화합물(BTFE 포함)을 단독으로 구성하는 것이 우수한 수명특성을 확보하기에 유리함을 알 수 있다.

[0143] (4) 저항 평가: 첨가제 조성에 따른 저항(고온(45℃))

[0144] 각 발명예 및 비교예의 저항 측정값을 이하의 표 6 및 도 5에 나타내었다. 표 6 및 도 5의 저항 측정값은 45℃에서 측정된 결과이다.

[0145] 표 6에서 200th 저항은 충방전 200회 이후의 저항값을 나타낸 것이다. 표 6에서 중량부는 전체 전해액 중량 대비 첨가제의 각 성분 화합물 중량의 비로 산출되었다.

[0146] 도 5는 표 6의 각 실시예 및 비교예에 따른 이차전지의 충방전 사이클 횟수에 따른 저항값을 도시한 그래프이다. 도 5에서 가로축은 사이클 횟수, 세로축은 저항(Ω)을 의미한다.

표 6

[0147]

| 샘플 | 첨가제 | | 초기저항 (Ω) | 200th 저항 (Ω) |
|---|---|---|---|---|
| | BTFE (중량부) | FEC (중량부) | | |
| 실시예 1 | 1.0 | - | 1.9 | 4.1 |
| 실시예 2 | 1.0 | 3.0 | 2 | 6.6 |
| 실시예 3 | 1.0 | 2.0 | 1.9 | 6.7 |
| 비교예 3 | - | 3.0 | 2.1 | 8.7 |

[0148] 표 6을 참조하면, 플루오로에틸렌 카보네이트(FEC)만을 첨가한 비교예 3은 고온인 45℃에서의 200th 저항이 실시예 1~3보다 낮아 비스 트리플루오로에틸에테르(BTFE)를 첨가하는 것이 저항의 향상에 더 유리함을 알 수 있다.

[0149] 한편, 비스 트리플루오로에틸에테르(BTFE)를 단독으로 구성한 실시예 1보다 플루오로에틸렌 카보네이트(FEC)를 혼합 구성한 실시예 2,3의 수명특성이 낮았다. 이는, 플루오로에틸렌 카보네이트(FEC)는 고온 환경에서 HF, $HPF_6$ 등의 산성물질을 형성하여 전극이 열화되었기 때문이다. 이에 따라, 전지의 구동 환경이 고온일 경우 플루오로에틸렌 카보네이트(FEC)를 포함하지 않고, 비스 트리플루오로에틸에테르(BTFE)를 단독으로 구성하는 것이

저항의 측면에서 유리함을 알 수 있다.

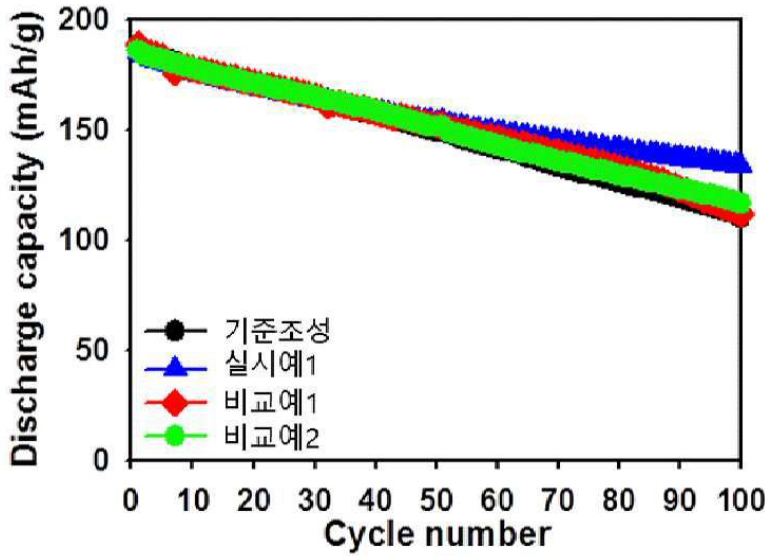
[0150] 또한, 도 5을 참조하면 실시예 1~3의 사이클 횟수에 따른 저항의 기울기가 비교예 3에 비하여 작아, 사이클 횟수에 따른 저항 변화가 상대적으로 적었다.

[0151] 상술한 결과로부터, 전지의 구동 환경이 고온일 경우 화학식 (1)로 표시되는 화합물(BTFE 포함)을 단독으로 구성하는 것이 낮은 저항을 확보하기에 유리함을 알 수 있다.

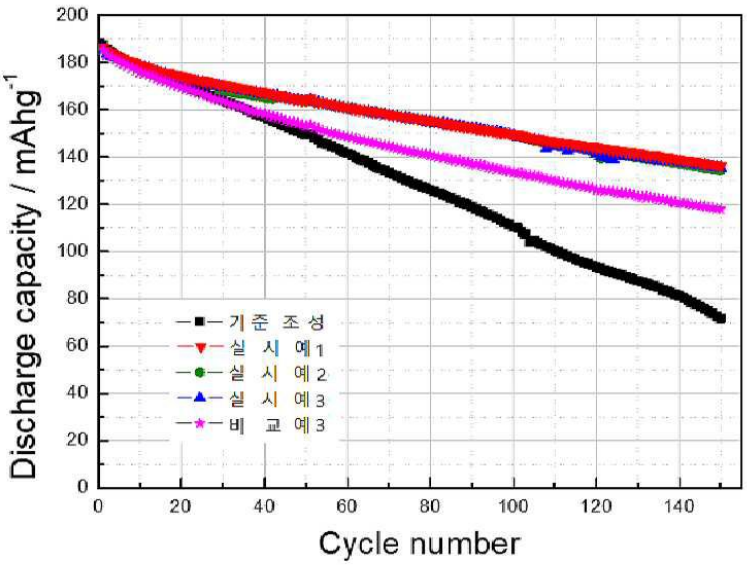
[0152] 이상에서와 같이 첨부된 도면과 표를 참조하여 개시된 실시예들을 설명하였다. 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고도, 개시된 실시예들과 다른 형태로 본 발명이 실시될 수 있음을 이해할 것이다. 개시된 실시예들은 예시적인 것이며, 한정적으로 해석되어서는 안 된다.

## 도면

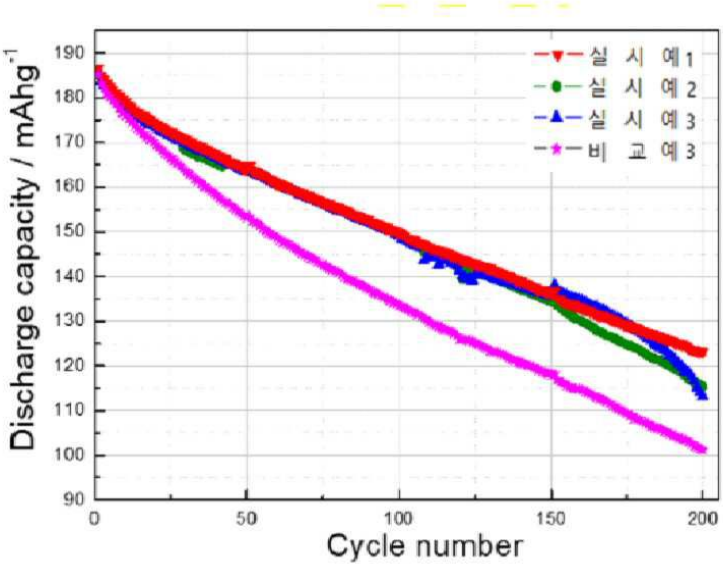
### 도면1



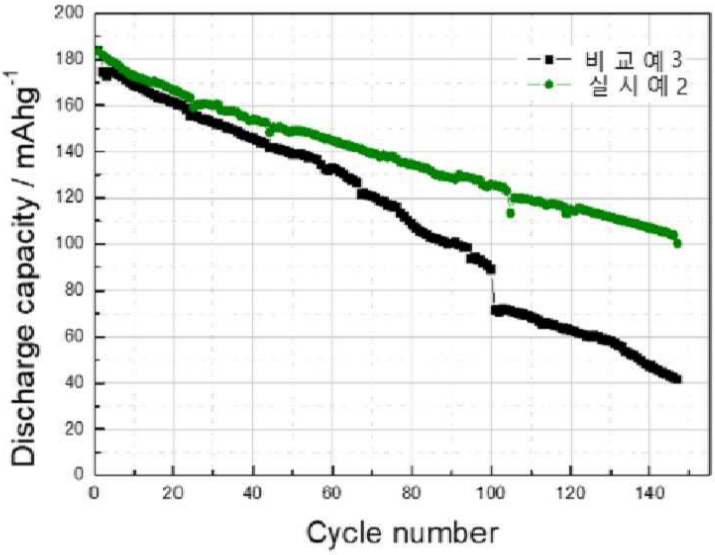

### 도면2



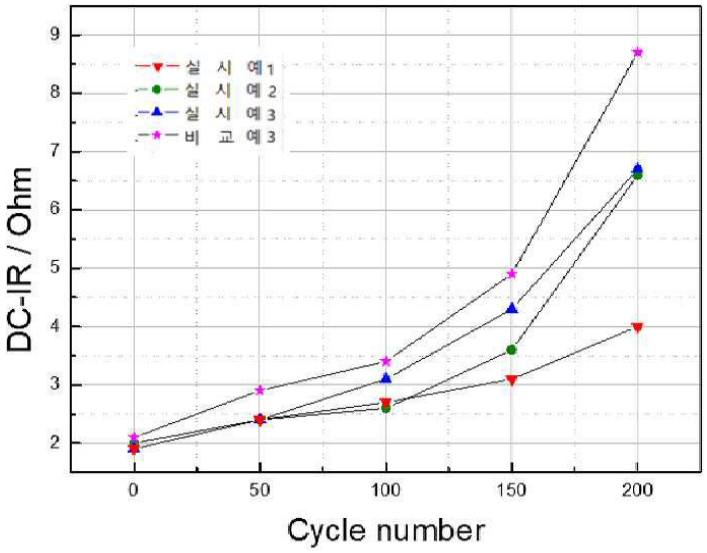
도면3


Discharge capacity / mAhg-1
Cycle number
실 시 예 1
실 시 예 2
실 시 예 3
비 교 예 3

도면4


Discharge capacity / mAhg-1
Cycle number
비 교 예 3
실 시 예 2

도면5


실 시 예 1
실 시 예 2
실 시 예 3
비 교 예 3
DC-IR / Ohm
Cycle number
0
50
100
150
200
2
3
4
5
6
7
8
9