



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년07월10일

(11) 등록번호 10-1535071

(24) 등록일자 2015년07월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01M 10/0567 (2010.01) H01M 10/052 (2010.01)

H01M 10/0568 (2010.01)

(21) 출원번호 10-2014-0063316

(22) 출원일자 2014년05월26일

심사청구일자 2014년05월26일

(56) 선행기술조사문헌

JP4075109 B2*

KR1020130003583 A*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

충남대학교산학협력단

대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)

(72) 발명자

김성수

대전 유성구 상대동로2번길 65, 301호 (상대동)

박대인

대전광역시 중구 충무로 107번길 100 센트럴자이
아파트 106동 902호

(74) 대리인

추혁

전체 청구항 수 : 총 3 항

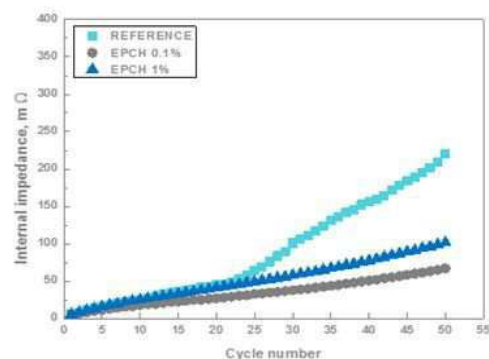
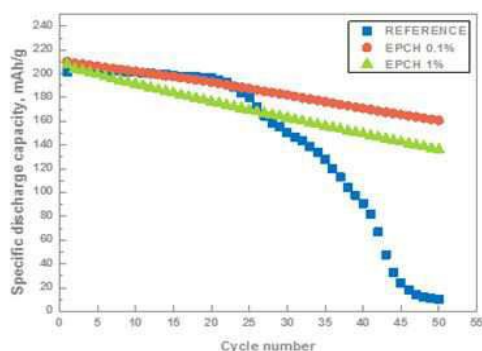
심사관 : 김은진

(54) 발명의 명칭 리튬이차전지용 전해액

(57) 요약

리튬이차전지용 전해액이 개시되어 있다. 본 발명은, 리튬염, 유기용매, 및 에피시아노하이드린의 첨가제를 포함하는 것을 특징으로 하여, 고온 수명을 개선한 전지의 신뢰성을 확보하였다.

대표도 - 도1



명세서

청구범위

청구항 1

리튬염, 유기용매 및 에피시아노하이드린(EPCH)을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지용 전해액.

청구항 2

삭제

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 에피시아노하이드린은 전해액 중량대비 0.01 ~ 15 중량%를 함유하는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지용 전해액.

청구항 4

삭제

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 리튬염 농도는 0.01 ~ 2M 농도를 갖는 것을 특징으로 하는 리튬이차 전지용 전해액.

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본 발명은 리튬이차전지용 전해액에 관한 것으로, 보다 구체적으로는 리튬염 및 유기용매를 포함하는 리튬이차 전지용 전해액이 전지조립 공정 중의 온도 에이징(aging)에 의해 양극표면에서 고분자화 피막을 형성하여, 더 이상의 전해질의 산화분해 반응을 억제할 수 있어, 전지의 수명 및 신뢰성을 향상시킬 수 있는 리튬이차전지용 전해액에 관한 것이다.

배경 기술

[0002]

최근 첨단 전자산업의 발달로 전자장비의 소형화 및 경량화가 가능하게 됨에 따라 휴대용 전자 기기의 사용이 증대되고 있다. 이러한 휴대용 전자 기기의 전원 으로 높은 에너지 밀도를 가진 전지의 필요성이 증대되어 리튬 이차 전지의 연구가 활발하게 진행되고 있다.

[0003]

리튬 이차 전지의 양극 활물질로는 리튬 금속 산화물이 사용되고, 음극 활물질로는 리튬 금속, 리튬 합금, (결정질 또는 비정질) 탄소 또는 탄소 복합체가 사용되고 있다.

[0004]

리튬 이차 전지는 사용하는 세퍼레이터와 전해질의 종류에 따라 리튬 이온 전지, 리튬 이온 폴리머 전지 및 리튬 폴리머 전지로 분류될 수 있고, 형태에 따라 원통형, 각형 또는 코인형 등이 있다.

[0005]

리튬 이차 전지의 평균 방전 전압은 3.6~3.7V 정도로 다른 알칼리 전지, Ni-MH 전지, Ni-Cd 전지 등에 비하여 높은 전력을 얻을 수 있다. 그러나 이런 높은 구동 전압을 내기 위해서는 충방전 전압영역인 0~4.2V에서 전기 화학적으로 안정한 전해액 조성물이 요구된다. 이러한 이유로 에틸렌 카보네이트, 디메틸 카보네이트, 디에틸 카보네이트 등의 비수성 카보네이트계 용매의 혼합물을 전해액으로 사용하고 있다. 그러나 이러한 조성을 가지는 전해액은 Ni-MH 전지 또는 Ni-Cd 전지에 사용되는 수계(aqueous) 전해액에 비하여 이온전도도가 현저히 낮아 고율 충방전시 전지 특성이 저하되는 문제점이 있다.

- [0006] 리튬 이차 전지의 초기 충전시 양극인 리튬 금속 산화물로부터 나온 리튬 이온이 음극인 탄소 전극으로 이동하여 탄소에 인터칼레이션된다. 이때 리튬은 반응성이 강하므로 탄소 전극과 반응하여 Li_2CO_3 , Li_2O , LiOH 등을 생성시켜 음극의 표면에 피막을 형성한다.
- [0007] 이러한 피막을 SEI(Solid Electrolyte Interface) 필름이라고 한다. 충전 초기에 형성된 SEI 피막은 충방전중 리튬 이온과 탄소 음극 또는 다른 물질과의 반응을 막아준다. 또한 이온 터널(ion tunnel)의 역할을 수행하여 리튬 이온만을 통과시킨다. 상기 이온 터널은 리튬 이온을 용매화(solvation)시켜 함께 이동하는 분자량이 큰 전해액의 유기용매들이 탄소 음극에 함께 코인터칼레이션되어 탄소 음극의 구조를 붕괴시키는 것을 막아 주는 역할을 한다.
- [0008] 따라서 일단 SEI 피막이 형성되고 나면, 리튬 이온은 다시 탄소 음극이나 다른 물질과 부반응을 하지 않게 되어 리튬 이온의 양이 가역적으로 유지된다. 즉, 음극의 탄소는 충전 초기에 전해액과 반응하여 음극 표면에 SEI 피막과 같은 패시베이션층(passivation layer)을 형성하여 전해액이 더 이상 분해되지 않고 안정적인 충방전을 유지할 수 있도록 한다(J. Power Sources, 51(1994), 79-104).
- [0009] 이러한 이유로 리튬 이차 전지는 초기의 충전 반응 이후 더 이상의 비가역적인 패시베이션층의 형성 반응을 나타내지 않고 안정적인 사이클 라이프를 유지할 수 있다.
- [0010] 그러나, SEI 피막 형성 반응 중 카보네이트계 유기용매의 분해로 인하여 전지 내부에 가스가 발생하는 문제점이 있다(J. Power Sources, 72(1998), 66-70). 이러한 가스로는 비수성 유기용매와 음극 활물질의 종류에 따라 H_2 , CO , CO_2 , CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , C_3H_6 등이 될 수 있다. 전지 내부의 가스 발생으로 인하여 충전시 전지의 두께가 팽창된다.
- [0011] 또한, 만충전 후 고온 저장시 시간이 경과함에 따라 증가된 전기화학적 에너지와 열에너지에 의하여 패시베이션층이 서서히 붕괴되어 노출된 음극 표면과 주위의 전해액이 반응하는 부반응이 지속적으로 일어나게 된다.
- [0012] 이때 계속적으로 가스가 발생하여 전지 내부의 압력이 상승하게 된다. 이러한 내압의 증가는 각형 전지와 리튬 폴리머 전지(PLI)가 특정 방향으로 부풀어오르는 등 전지의 특정면의 중심부가 변형되는 현상을 유발한다. 이로 인하여 전지의 전극 군내 극관간 밀착성에서 국부적인 차이점이 발생하여 전지의 성능과 안전성이 저하되고 리튬 이차 전지의 세트 장착 자체를 어렵게 하는 문제점이 있다.
- [0013] 상기 문제점을 해결하기 위한 방법으로 일정 수준 이상의 내압 상승 시 내부의 전해액을 분출시키기 위한 벤트 또는 전류 차단기(current breaker)를 장착하여 비수성 전해액을 포함하는 이차 전지의 안전성을 개선하는 방법이 있다. 그러나, 이 방법은 내압 상승으로 인하여 오작동의 위험까지 야기시키는 문제점이 있다.
- [0014] 또한, 내압 상승을 억제하기 위하여 전해액에 첨가제를 주입하여 SEI 형성 반응을 변화시키는 방법이 알려져 있다. 그 예로, 일본 특허공개 제9-73918호에는 1% 이하의 디페닐 피크릴히드라질(diphenyl picrylhydrazyl) 화합물을 첨가함으로써 전지의 고온저장성을 향상시키는 방법이 개시되어 있고, 일본 특허공개 제8-321312호에는 1~20%의 N-부틸 아민류의 화합물을 전해액에 사용함으로써 수명 성능 및 장기 저장성을 향상시키는 방법이 개시되어 있으며, 일본 특허공개 제8-64238호에는 $3 \times 10^{-4} \sim 3 \times 10^{-2}$ 몰의 칼슘염을 첨가하여 전지의 저장성을 향상시키는 방법이 개시되어 있고, 일본 특허공개 제6-333596호에는 아조 화합물을 첨가하여 전해액과 음극과의 반응을 억제시킴으로써 전지의 저장성을 향상시키는 방법이 개시되어 있다.
- [0015] 또한, 일본 특허공개 제7-176323호는 전해액에 CO_2 를 첨가하는 방법을 개시하고 있고, 일본 특허공개 제7-320779호에는 전해액에 설파이드계 화합물을 첨가하여 전해액 분해를 억제하는 방법이 기재되어 있다.
- [0016] 이와 같이 전지의 저장성과 안정성을 개선하기 위해서 소량의 유기물 또는 무기물을 첨가함으로써 SEI 피막과 같은 음극표면에 적절한 피막 형성을 유도하는 방법을 사용하고 있다. 그러나, 첨가되는 화합물은 고유의 전기화학적 특성에 따라 초기 충방전시 음극인 카본과 상호작용하여 분해되거나 불안정한 피막을 형성하며, 그 결과로 전자내 이온 이동성이 저하되고, 전지내부에 기체를 발생시키며, 내압을 상승시킴으로써 오히려 전지의 저장성과 안정성, 수명 성능 및 용량을 악화시키는 문제점이 있다.
- [0017] 비수전해질 이차전지에 있어서 전자기기의 전원회로나 충전장치가 고장나고 과충전 상태가 된 경우, 전지 내로 이상한 발열이 생기고, 극단적인 경우는 전지의 파손이나 발화에 이를 것이 예상되기 때문에 전지가 열 폭주를 일으키지 않도록 효과적으로 발열을 억제하고, 전지의 안정성을 확보하는 것이 중요한 과제가 되어왔다.

- [0018] 과충전 시 전지의 과열, 발화방지 대책으로는, 충전기에 의한 충전 전압의 제어를 행한 방법이 주류로 되어 왔다. 그러나, 현재 상태로서는 보호회로, 보호소자의 이용은, 전지팩의 소형화 및 저비용화에 큰 제약을 주기 때문에 보호회로, 보호소자 없이 안정성을 확보하는 것이 바람직하다.
- [0019] 이와 같은 문제를 해결하기 위하여, 리튬이차전지의 전해액 중에 첨가제로서 소량의 방향족 화합물을 첨가하여, 전지의 과충전에 대하여 안정성을 확보하려고 한 것이, 특개평 7-302614호 공보, 특개평9-50822호 공보, 특개평 9-106835호 공보, 특허 제2939469호 공보등에 제안 되었다. 또한, 특개평7-302614호 공보 및 특개평호 공보에 있어서는, 전해액중에 첨가제로서, 분자량 500이하의, 이차전지 의 만충전시의 정극 전위 이상에서 가역성 산화 환원 전위를 가지며, π 전자궤도를 갖는 아니솔(Anisole)등의 유기 저분자 화합물의 사용을 제안하고 있는데, 이는 첨가제가 산화환원셔틀(redox shuttle)이라고 불리는 작용으로, 과충전시에 과충전전류를 소비하고, 보호 기구가 성립한다고 제안하였다. 특개평 9-106835호 공보에 있어서는, 첨가제가 과충전 상태의 전압에서 중합반 응을 시작하고, 저항체로 작용하여 과충전시 전지를 보호 하는 것을 제안하고 있다. 그렇지만, 특개평7-302614호 공보 및 특개평 9-50822호 공보로 제안된 아니솔(Anisole)은 과충전 시에 확실히 산화환원셔틀(redox shuttle)로서 기능을 한 것이지만, 일반적인 전지 사용전압 범위에서 반응해 버리고, 이는 방전용량의 사이클 특성에 악영향을 미치는 것으로 알려졌다.
- [0020] 또한, 고에너지밀도 및 고출력밀도에 대한 요구가 증대되고 있는 시점에서 전지의 안전성 향상을 위하여 카보네 이트계 가연성 전해액의 난연성을 증가시키기 위하여 난연성의 인산 에스테르(ester)류를 전해액에 첨가하는 것 이 제안되어 있다(특개평4-184870호 공보, 특개평 8-88023호 공보, 특개평 10-189038 ~ 189040호 공보).
- [0021] 그러나, 이런 종류의 화합물을 첨가하면, 난연성은 부여할 수 있으나 전기전도도가 저하되고, 전해액 특성이 대 폭 떨어지게 된다. 또 인산 에스테르의 침투성이 높기 때문에 음극 표면에 형성되는 피막에 침투하여 전극에서 표면반응이 일어난다. 그 결과 충방전효율, 에너지 밀도, 출력밀도 등의 전지 특성도 인산에스테르의 첨가 전에 비하여 대폭 뒤떨어지기 때문에 실용화 되기 어렵다. 그 밖에도 실란화합물(특개평 3-236168-236171호 공보)이 나, 불소화합물(특개평 8-138737호 공보, 특개평 10-116629호 공보)에 있어서는도 마찬가지로 첨가 시 전해액 및 전지의 특성이 떨어지기 때문에 실용화 되기 어렵다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0022] (특허문헌 0001) 1. 대한민국 등록특허 제10-0865403호(2008.10.20)
(특허문헌 0002) 2. 대한민국 등록특허 제10-1340016호(2013.12.04)

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0023] 본원발명의 목적은 상기 문제점을 해결하기 위하여 안출된 것으로, 기능성 첨가제를 함유함으로써 고온 저장 및 고온 수명이 취약한 리튬이차 전지의 성능을 향상시킬 수 있도록 한 리튬이차전지용 전해액을 제공하는 데 있다.

과제의 해결 수단

- [0024] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명에 따른 리튬이차전지용 전해액은, 리튬염, 유기용매, 및 에피시아노하이드린(EPCH)을 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0025] 상기 첨가제는 전해액 중량대비 0.01 ~ 15 중량%를 함유하는 것을 특징으로 한다.
- [0026] 삭제

[0027] 상기 리튬염 농도는 0.01 ~ 2M 농도를 갖는 것을 특징으로 하는 리튬이차 전지용 전해액.

발명의 효과

[0028] 본 발명에 따르면, 에피시아노하이드린(EPCH: Epicyanohydrin) 첨가제를 전해액에 첨가함으로써 폴리머막을 형성시켜서 고온 저장 및 고온 수명을 크게 향상시킬 수 있고, 전지의 신뢰성을 크게 확보할 수 있는 효과를 얻을 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0029] 도 1은 NCA양극에 첨가제를 첨가한 후 전지의 고온 수명 및 수명 중의 내부저항 변화를 나타낸 그래프이다.

도 2는 전지의 SOC 0%에서의 임피던스 측정 결과를 나타낸 그래프이다.

도 3은 전지의 SOC 50%에서의 임피던스 측정 결과를 나타낸 그래프이다.

도 4은 전지의 SOC 100%에서의 임피던스 측정 결과를 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0030] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명에 따른 리튬이차전지용 전해액에 대하여 상세히 설명한다.

[0031] 리튬이온 전지는 양극, 음극, 분리막, 전해액으로 구성되어 있다. 이중 전해액의 역할은 충전과 방전시 양극과 음극사이의 리튬이온 이동을 시켜주는 리튬이온의 이동매체의 역할을 한다. 일반적으로 사용되어지는 전해액은 LiPF₆같은 리튬염과 카보네이트 계열의 용매와 전지의 성능을 향상시켜주는 첨가제로 구성되어진다.

[0032] 기능성 첨가제는 음극 SEI층을 형성시켜주는 첨가제와 고온 성능을 향상시키기 위한 SN같은 첨가제, 과충전 방지를 위한 첨가제 등이 있다. 이중 고온 성능을 향상시켜주는 SN 같은 첨가제는 양극 표면의 전이금속과 배위결합을 하면서 전해액의 용매와 양극의 접촉을 방해해서 고온에서 용매의 분해를 저지하는 역할을 한다.

[0033] 이에 본 발명자들은 양극의 전이금속과 배위결합을 하면서 음극의 SEI같은 폴리머막을 형성시킬수 있는 에피시아노하이드린(EPCH: Epicyanohydrin)를 첨가한 전해액을 제조하였다. 이 전해액을 통해서 고온 수명을 개선한 전지의 신뢰성을 확보하였다.

[0034] 보다 구체적으로, 본 발명은 리튬염, 비수성 유기용매 및 에폭사이드(Epoxide)와 CN그룹을 포함하는 것을 특징으로 하는데, 이 Epoxide는 공정중에 상온 이상의 온도에서 에이징(aging)하면 Epoxide의 산소-탄소간 결합이 끊어지면서 고분자화가 일어날 수 있고, CN그룹은 양극의 전이금속과 배위결합을 통해서 양극 표면에 고분자 피막을 생성시켜, 전해액의 유기용매와 양극표면의 반응을 억제할 수 있어, 전지의 수명 및 여타 신뢰성을 향상시킬 수 있다.

[0035] 본 발명은 리튬염, 유기용매 및 에피시아노하이드린(EPCH: Epicyanohydrin)를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0036] 삭제

[0037] 삭제

[0038] 삭제

[0039] 상기 리튬염은 LiPF₆, LiBF₄, LiSbF₆, LiAsF₆, LiClO₄, LiCF₃SO₃, Li(CF₃SO₂)₂N, LiC₄F₉SO₃, LiAlO₄, LiAlCl₄,

$\text{LiN}(\text{C}_x\text{F}_{2x+1}\text{SO}_2)(\text{C}_y\text{F}_{2y+1}\text{SO}_2)$ (단, x 및 y 는 자연수이다), LiCl 및 LiI 로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나인 것을 특징으로 한다.

[0040] 또한, 상기 리튬염은 0.01 내지 2M의 농도인 것이 바람직하다. 리튬염의 농도가 0.01M 미만이면 전해질의 전도도가 낮아져 전해질 성능이 떨어지고, 2M을 초과하는 경우는 전해질의 점도가 증가하여 리튬 이온의 이동성이 감소되고 고온성능도 저하되는 문제점이 있다.

[0041] 상기 유기용매는 카보네이트, 에스테르, 에테르 및 케톤으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나인 것을 특징으로 하는 리튬이차전지용 비수전해액을 제공한다.

[0042] 본 발명은 일 실시예로, 상기 카보네이트는 디메틸 카보네이트(DMC), 디에틸 카보네이트(DEC), 디프로필 카보네이트(DPC), 메틸프로필 카보네이트(MPC), 에틸프로필 카보네이트(EPC), 메틸에틸 카보네이트(MEC), 에틸렌 카보네이트(EC), 비닐렌 카보네이트(VC), 비닐 에틸렌 카보네이트(VEC), 프로필렌 카보네이트(PC) 및 부틸렌 카보네이트(BC)로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나인 것을 특징으로 하는 리튬이차전지용 비수전해액을 제공한다.

[0043] 본 발명은 일 실시예로, 상기 카보네이트로 환형(cyclic) 카보네이트와 사슬형(chain) 카보네이트를 혼합하여 사용하는 것을 특징으로 한다.

[0044] 이때, 상기 환형 카보네이트와 상기 사슬형 카보네이트는 1:1 내지 1:9의 부피비로 혼합하여 사용하는 것이 바람직하며, 1:1.5 내지 1:4의 부피비로 혼합하여 사용하는 것이 더욱 바람직하다. 상기 부피비로 혼합되어야 전해질의 성능이 바람직하게 나타난다.

[0045] 상기 유기용매는 카보네이트계 용매와 방향족 탄화수소계 유기용매의 혼합용매인 것을 특징으로 하는 리튬이차전지용 비수전해액을 제공한다.

[0046] 상기 방향족 탄화수소계 유기용매는 벤젠, 플루오로벤젠, 톨루엔, 플루오로톨루엔, 트리플루오로 톨루엔 및 자일렌으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나인 것을 특징으로 하는 리튬이차전지용 비수전해액을 제공한다.

[0047] 본 발명은 일 실시예로, 상기 카보네이트계 용매와 방향족 탄화수소계 유기용매는 1:1 내지 50:1의 부피비로 혼합되는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지용 비수전해액을 제공한다. 상기 부피비로 혼합되어야 전해질의 성능이 바람직하게 나타난다.

[0048] 상기 에스테르는 부티로락톤, 데카놀라이드(decanolide), 발레로락톤, 메발로노락톤(mevalonolactone), 카프로락톤(caprolactone), n-메틸 아세테이트, n-에틸 아세테이트, 및 n-프로필 아세테이트로 이루어진 군에서 선택되는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지용 비수전해액을 제공한다.

[0049] 상기 에테르로는 디부틸 에테르 등이 사용될 수 있으나 이들에 한정되는 것은 아니다.

[0050] 또한, 상기 첨가제는 에피시아노하이드린(Epicyanohydrin)일 수 있으며, 그 첨가량은 전해액 전체 중량대비 0.01 ~ 15 중량%가 함유되는 것이 바람직하다.

[0051] 상기 화학식1 또는 화학식2의 첨가제는 에폭사이드(Epoxy) 또는 CN그룹으로서, 이 Epoxy는 공정중에 상온 이상의 온도에서 aging 하면 Epoxy의 산소-탄소간 결합이 끊어지면서 고분자화가 일어날 수 있고, CN그룹은 양극의 전이금속과 배위결합을 통해서 양극 표면에 고분자 피막을 생성시켜, 전해액의 유기용매와 양극표면의 반응을 억제할 수 있어, 전지의 수명 및 여타 신뢰성을 향상시킬 수 있는 것이다.

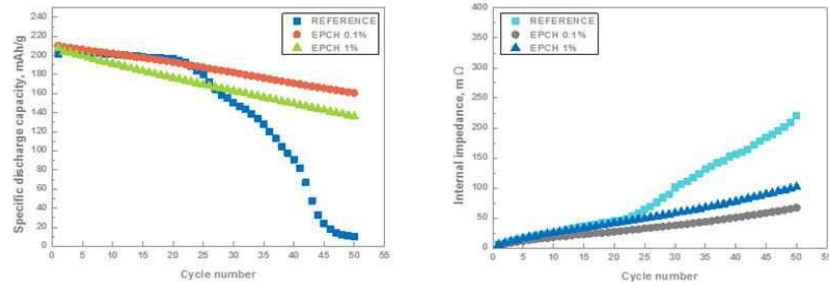
[0052] 본 발명에서 리튬 이차 전지의 양극 활물질로는 LiCoO_2 , LiNiO_2 , LiMnO_2 , LiMn_2O_4 , 또는 $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{M}_y\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$, $0 \leq x+y \leq 1$, M은 Al, Sr, Mg, La 등의 금속)와 같은 리튬 금속 산화물 또는 리튬 칼코게나이드 화합물과 같은 리튬 인터칼레이션 화합물을 사용하고, 음극 활물질로는 결정질 또는 비정질의 탄소, 탄소복합체, 리튬 금속, 또는 리튬 합금을 사용한다. 이외에 리튬 이차 전지의 양극활물질, 음극 활물질로 사용되고 있는 모든

물질이 사용될 수 있음은 물론이다.

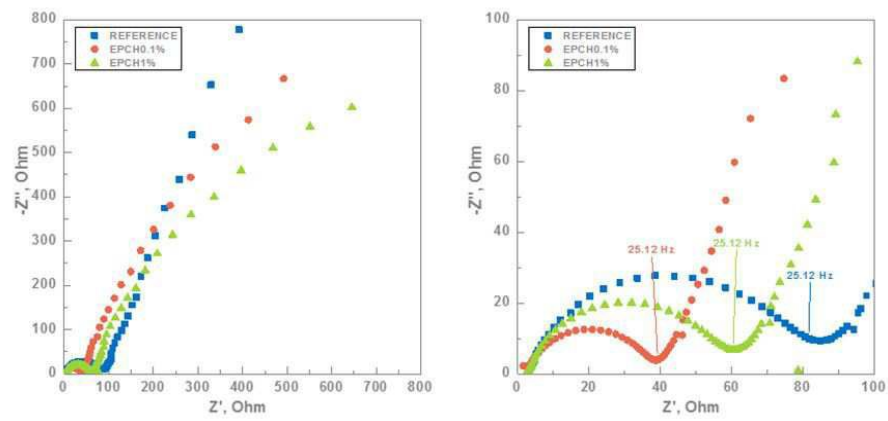
- [0053] 본 발명의 리튬 이차 전지는 활물질을 포함하는 슬러리를 집전체에 코팅한 후 일정 형태로 성형하여 양극 및 음극을 만들고, 상기 양극과 음극을 절연체인 세퍼레이터와 함께 감거나 적층하여 전극 조립체를 만든 다음, 상기 전극 조립체를 전지 케이스에 넣은 후 전해질 주입구를 통하여 전해질을 주입하여 전지를 조립하는 단계를 거쳐 제조된다.
- [0054] 상기 세퍼레이터로는 폴리에틸렌 세퍼레이터, 폴리프로필렌 세퍼레이터, 폴리에틸렌/폴리프로필렌 2층 세퍼레이터, 폴리에틸렌/폴리프로필렌/폴리에틸렌 3층 세퍼레이터 또는 폴리프로필렌/폴리에틸렌/폴리프로필렌 3층 세퍼레이터가 사용될 수 있다.
- [0055] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 보다 구체적으로 설명하고자 하나, 이러한 실시예들은 단지 설명의 목적을 위한 것으로 본 발명을 제한하는 것으로 해석해서는 안 된다.
- [0056] <실시예1>
- [0057] 유기용매로 에틸렌카보네이트(EC), 에틸메틸카보네이트(EMC), 디에틸카보네이트(DEC)를 1:1:1의 비율로 혼합한 것과 에피시아노하이드린(EPCH)를 100:0.1의 부피비로 혼합한 용매에 용질로 1M의 LiPF_6 를 투입하여 리튬이차전지용 비수전해액을 제조하였다.
- [0058] 양극으로 LiCoO_2 를, 음극으로 흑연을, 결합제로 PVDF를, 도전제로 아세틸렌블랙을 사용하여 각형 423048전지를 제조하였다.
- [0059] 그 후에, 전지의 고온수명 및 수명 중의 내부저항 변화, 임피던스를 측정하였다.
- [0060] <실시예2>
- [0061] 에피시아노하이드린(EPCH)를 100:1의 부피비로 혼합한 용매를 사용한 것을 제외하고 실시예1과 동일한 방법 전지를 제조한 후, 전지의 고온수명 및 수명 중의 내부저항 변화, 임피던스를 측정하였다.
- [0062] 도 1은 NCA양극에 첨가제를 첨가한 후 전지의 고온 수명 및 수명 중의 내부저항 변화를 나타낸 그래프이다.
- [0063] 도 1에 도시된 바와 같이, 기준 전지보다 EPCH를 첨가한 전지의 고온 수명이 높은 것을 알 수 있고, 내부저항은 낮게 나타남을 알 수 있다.
- [0064] 도 2 내지 도 3에 도시된 바와 같이, SOC 0, 50, 100%에서 공통적으로 첨가제 사용에 의해 전하 이동 저항이 감소함을 알 수 있다.
- [0065] 전체적으로 첨가량이 0.1%의 경우가 1%의 경우보다 양호한 결과로 나타나고 있으나, 이는 실제 기기에서 사용되는 전지보다 코인셀이 다량의 전해액을 사용하여 나타난 결과로 볼 수 있다.

도면

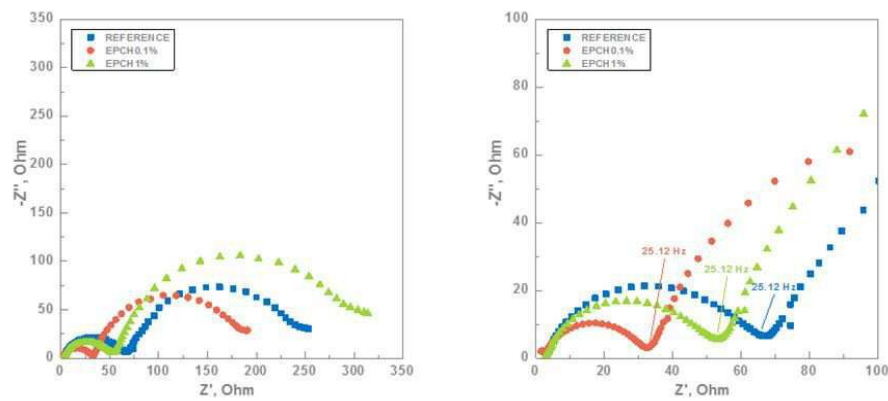
도면1



도면2



도면3



도면4

