



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0105889
(43) 공개일자 2022년07월28일

- | | |
|---|--|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 10/0567 (2010.01) H01M 10/052 (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 10-2021-0008791</p> <p>(22) 출원일자 2021년01월21일
심사청구일자 없음</p> | <p>(71) 출원인
삼성에스디아이 주식회사
경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20 (공세동)</p> <p>(72) 발명자
김수진
경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20 (공세동)
서진아
경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20 (공세동)
(뒷면에 계속)</p> <p>(74) 대리인
리앤목특허법인</p> |
|---|--|

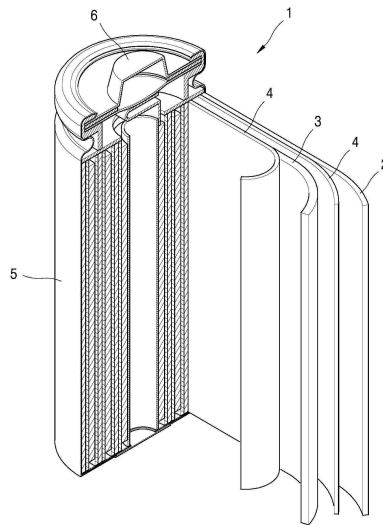
전체 청구항 수 : 총 13 항

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

(57) 요약

리튬염; 유기 용매; 및 첨가제를 포함하고, 상기 첨가제는 이소시아네이트계 첨가제 및 카보네이트계 첨가제를 포함하며, 상기 이소시아네이트계 첨가제의 중량에 대한 상기 카보네이트계 첨가제의 중량의 비가 1보다 큰 리튬 이차전지용 전해질 및 이를 포함하는 리튬이차전지가 제시된다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 4/525 (2013.01)

(72) 발명자

이준용

경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20 (공세동)

정혜정

경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20 (공세동)

채이 율가

경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20 (공세동)

최선주

경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20 (공세동)

김상훈

경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20 (공세동)

김윤희

경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20 (공세동)

명세서

청구범위

청구항 1

리튬염; 유기 용매; 및 첨가제를 포함하고,

상기 첨가제는 이소시아네이트계 첨가제 및 카보네이트계 첨가제를 포함하며,

상기 이소시아네이트계 첨가제의 중량에 대한 상기 카보네이트계 첨가제의 중량의 비가 1보다 큰 리튬이차전지용 전해질.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 이소시아네이트계 첨가제의 중량에 대한 상기 카보네이트계 첨가제의 중량의 비가 1보다 크고, 20 이하인 리튬이차전지용 전해질.

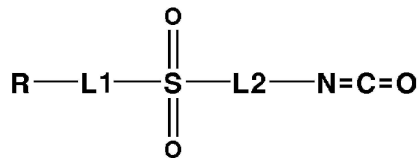
청구항 3

제1항에 있어서, 상기 이소시아네이트계 첨가제 및 상기 카보네이트계 첨가제의 혼합중량비가 1 : 2 내지 1 : 6 범위인 리튬이차전지용 전해질.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 이소시아네이트계 첨가제는 하기 화학식 1로 표시되는 리튬이차전지용 전해질:

<화학식 1>



상기 화학식 1에서,

L1 및 L2는 서로 독립적으로 치환 또는 비치환된 C₁-C₃₀ 알킬렌기이고,

R은 수소, -F, -Cl, -Br, -I, 이소시아네이트(-N=C=O)기, -CF₃기, 시아노기, 니트로기, 아미디노기, 히드라지노기, 히드라조노기, 치환 또는 비치환된 C₁-C₂₀알킬기, 치환 또는 비치환된 C₂-C₂₀알케닐기, 치환 또는 비치환된 C₂-C₂₀알키닐기, 치환 또는 비치환된 C₁-C₂₀알콕시기, -Si(Q₁)(Q₂)(Q₃), -N(Q₁)(Q₂), -B(Q₁)(Q₂), -C(=O)(Q₁), -S(=O)₂(Q₁) 또는 -P(=O)(Q₁)(Q₂)이고,

상기 치환된 C₁-C₃₀ 알킬렌기, 치환된 C₁-C₂₀알킬기, 치환된 C₂-C₂₀알케닐기, 치환된 C₂-C₂₀알키닐기, 치환된 C₁-C₂₀알콕시기의 치환기 중 적어도 하나는, 중수소, -F, -Cl, -Br, -I, 히드록실기, 시아노기, 니트로기, 아미디노기, 히드라지노기, 히드라조노기, C₁-C₁₀알킬기, C₂-C₁₀알케닐기, C₂-C₁₀알키닐기, 및 C₁-C₂₀알콕시기 중에서 선택되고,

상기 Q₁ 내지 Q₃은 서로 독립적으로, 수소, 중수소, -F, -Cl, -Br, -I, 히드록실기, 시아노기, 니트로기, 아미디노기, 히드라지노기, 히드라조노기, C₁-C₂₀알킬기, C₂-C₂₀알케닐기, C₂-C₂₀알키닐기, 및 C₁-C₂₀알콕시기 중에서 선택된다.

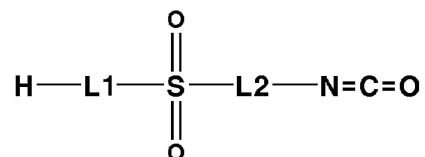
청구항 5

제4항에 있어서, 상기 화학식 1에서 R은 수소 또는 이소시아네이트(-N=C=O)기인 리튬이차전지용 전해질.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 이소시아네이트계 첨가제는 하기 화학식 2로 표시되는 화합물을 포함하는 리튬이차전지용 전해질:

<화학식 2>



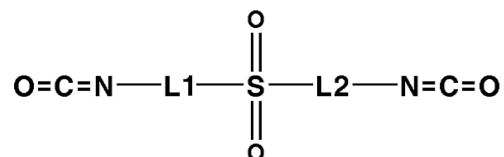
상기 화학식 2에서,

L1 및 L2는 서로 독립적으로 비치환된 C₁-C₃₀ 알킬렌기이다.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 이소시아네이트계 첨가제는 하기 화학식 3으로 표시되는 화합물을 포함하는 리튬이차전지용 전해질:

<화학식 3>



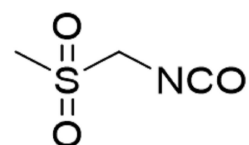
상기 화학식 3에서,

L1 및 L2는 서로 독립적으로 비치환된 C₁-C₃₀ 알킬렌기이다.

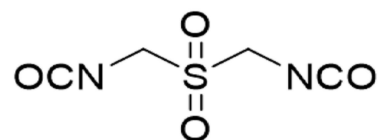
청구항 8

제1항에 있어서, 상기 이소시아네이트계 첨가제는 하기 화학식 2-1 및 화학식 3-1로 표시되는 화합물 중에서 하나 이상을 포함하는 리튬이차전지용 전해질:

<화학식 2-1>



<화학식 3-1>



청구항 9

제1항에 있어서, 상기 카보네이트계 첨가제는 비닐렌 카보네이트(VC), 비닐에틸렌 카보네이트(VEC), 플루오로에틸렌카보네이트(FEC) 또는 이들의 조합을 포함하는 리튬이차전지용 전해질.

청구항 10

제1항에 있어서, 상기 이소시아네이트계 화합물의 함량은 상기 전해질 총중량을 기준으로 0.01 내지 10 중량%

범위인 리튬이차전지용 전해질.

청구항 11

제1항에 있어서, 상기 카보네이트계 화합물의 함량은 상기 전해질 총중량을 기준으로 0.01 내지 20 중량% 범위인 리튬이차전지용 전해질.

청구항 12

양극활물질을 포함하는 양극;

음극활물질을 포함하는 음극; 및

상기 양극과 음극 사이에 배치되는, 제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 따른 전해질;을 포함하는 리튬이차전지.

청구항 13

제12항에 있어서, 상기 양극이 하기 화학식 7로 표시되는 화합물을 포함하는 리튬이차전지:

<화학식 7>



상기 화학식 7에서, $1.0 \leq a \leq 1.2$, $0 \leq b \leq 0.2$, $0.6 \leq x < 1$, $0 < y \leq 0.4$, $0 < z \leq 0.4$, $x+y+z=1$, M은 망간(Mn), 바나듐(V), 마그네슘(Mg), 갈륨(Ga), 실리콘(Si), 텅스텐(W), 몰리브덴(Mo), 철(Fe), 크롬(Cr), 구리(Cu), 아연(Zn), 티타늄(Ti), 알루미늄(Al) 및 보론(B)으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상이고, A는 F, S, Cl, Br 또는 이들의 조합이다.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 리튬 이차전지용 전해질 및 이를 포함하는 리튬 이차전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 리튬 이차전지는 비디오 카메라, 휴대폰, 노트북 컴퓨터 등 휴대용 전자기기의 구동 전원으로 사용된다. 재충전이 가능한 리튬이차전지는 기존의 납 축전지, 니켈-카드뮴 전지, 니켈수소 전지, 니켈아연 전지 등과 비교하여 단위 중량당 에너지 밀도가 높고 고속 충전이 가능하다.

[0003] 리튬 이차전지는 높은 구동 전압에서 작동되므로 리튬과 반응성이 높은 수계 전해질이 사용될 수 없다. 리튬 이차전지용 전해질로는 일반적으로 유기 전해질이 사용된다. 유기 전해질은 리튬염이 유기용매에 용해되어 제조된다. 유기용매는 고전압에서 안정적이며, 이온전도도와 유전율이 높고 점도가 낮은 것이 바람직하다.

[0004] 그러나, 리튬 이차전지용 전해질로 리튬염을 포함하는 유기 전해질이 사용되면 음극/양극과 전해질 사이의 부반응에 의해 리튬 이차전지의 수명 특성 및 장기 내구성, 고온 안정성 등이 저하될 수 있다.

[0005] 따라서, 향상된 수명 특성 및 장기 내구성을 가지는 리튬 이차전지를 제공할 수 있는 리튬 이차전지용 전해질이 요구된다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 한 측면은 리튬 이차전지의 장기 내구성 및 수명 특성을 향상시킬 수 있는 리튬 이차전지용 전해질을 제공하는 것이다.

[0007] 다른 한 측면은 상기 리튬 이차전지용 전해질을 포함하는 리튬 이차전지를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0008] 한 측면에 따라,
- [0009] 리튬염; 유기 용매; 및 첨가제를 포함하고,
- [0010] 상기 첨가제는 이소시아네이트계 첨가제 및 카보네이트계 첨가제를 포함하며,
- [0011] 상기 이소시아네이트계 첨가제의 중량에 대한 상기 카보네이트계 첨가제의 중량의 비가 1보다 큰 리튬이차전지용 전해질이 제공된다.
- [0012] 다른 측면에 따라,
- [0013] 양극활물질을 포함하는 양극;
- [0014] 음극활물질을 포함하는 음극; 및
- [0015] 상기 양극과 음극 사이에 배치되는 상술한 전해질;을 포함하는 리튬이차전지가 제공된다.

발명의 효과

- [0016] 일 구현예에 따른 리튬이차전지용 전해질을 이용하면 리튬이차전지의 장기 내구성 및 수명 특성이 향상될 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0017] 도 1은 일 구현예에 따른 리튬 이차전지의 모식도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0018] 이하에서 예시적인 구현예들에 따른 리튬 이차전지용 전해질 및 이를 포함하는 리튬 이차전지에 관하여 더욱 상세히 설명한다.
- [0019] 일 구현예에 따른 리튬 이차전지용 전해질은,
- [0020] 리튬염; 유기 용매; 및 첨가제를 포함하고,
- [0021] 상기 첨가제는 이소시아네이트계 첨가제 및 카보네이트계 첨가제를 포함하며,
- [0022] 상기 이소시아네이트계 첨가제의 중량에 대한 상기 카보네이트계 첨가제의 중량의 비가 1보다 크다.
- [0023] 이소시아네이트계 첨가제는 전극 표면에 화학 흡착 후 표면 반응을 통해 전지의 장기 내구성의 향상을 유도하는 피막을 형성함으로써 전지 특성을 개선시킬 수 있다. 이소시아네이트계 첨가제는 화학 흡착 후 추가 반응을 통해 형성되는 저저항 첨가제의 특성이 반응 순서상 먼저 일어나 다른 첨가제와 혼합하더라도 주도적인 특성을 나타낼 수 있다.
- [0024] 이소시아네이트계 첨가제와 카보네이트계 첨가제를 조합하는 경우, 고온 가스 발생시 화학 흡착 후 환원피막 형성 반응시 환원 피막의 성분이 변화되어 예상치 못한 개선이 확인되었다. 또한, 이소시아네이트계 첨가제 및 카보네이트계 첨가제는 단독 사용시 고온에서의 용량 잔존율에서 개선 효과를 나타내지 않지만, 이들의 혼합 조성에서는 형성된 피막의 저항 증가가 크지 않아 부반응으로부터 오는 용량 감소 및 가스 발생이 없어 예상치 못한 수명 용량의 개선이 나타날 수 있다.
- [0025] 나아가, 상기 리튬 이차전지용 전해질은, 양극 활물질로서 니켈의 함량이 높은 리튬전이금속산화물을 포함하는 리튬이차전지의 고온에서의 저항 억제 효과가 우수하여 수명 및 고온 안정성이 개선된 리튬이차전지를 제공할 수 있다.
- [0026] 양극 활물질로서 니켈 및 하나 이상의 다른 전이금속을 함유하며, 니켈의 함량이 전이금속의 전체 몰 수에 대하여 예컨대, 80mol% 이상인 리튬전이금속산화물을 이용하면, 고출력 및 고용량을 갖는 리튬이차전지를 제작할 수 있다. 그러나, 니켈의 함량이 높은 리튬전이금속산화물은 표면 구조가 불안정하여 전지의 충방전 과정에서 부반응에 의한 가스 발생이 증가하고 니켈과 같은 전이금속의 용출이 더 심화된다. 따라서, 니켈의 함량이 높은 리튬전이금속산화물을 양극 활물질로서 이용한 리튬이차전지는 수명 특성이 저하될 수 있고, 고온에서 저항이 증가되어 고온에서의 안정성 개선이 필요하다.
- [0027] 일 구현예에 따른 리튬 이차전지용 전해질은 첨가제로서 이소시아네이트계 첨가제 및 카보네이트계 첨가제의 조

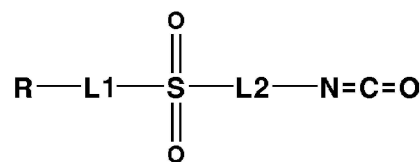
합을 사용함으로써 저항이 낮은 SEI막 및/또는 보호층을 형성할 수 있고, 이에 따라 전지 내부 저항이 감소할 수 있다. 또한, 고온 저장 시의 니켈 용출량을 현저하게 감소시킴으로써 상술한 문제점을 해결하여 고온에서 저항 억제 효과가 우수하여 수명 및 고온 안정성이 개선된 리튬이차전지를 제조할 수 있다.

[0028] 일 구현예에 따른 리튬 이차전지용 전해질에서, 이소시아네이트계 첨가제의 중량에 대한 카보네이트계 첨가제의 중량의 비는 1보다 크다. 일 실시예에 따르면, 상기 이소시아네이트계 첨가제의 중량에 대한 상기 카보네이트계 첨가제의 중량의 비가 1보다 크고, 20 이하일 수 있다. 예를 들어, 상기 이소시아네이트계 첨가제의 중량에 대한 상기 카보네이트계 첨가제의 중량의 비가 1보다 크고, 10 이하일 수 있다. 예를 들어, 상기 이소시아네이트계 첨가제의 중량에 대한 상기 카보네이트계 첨가제의 중량의 비가 1보다 크고, 6 이하일 수 있다. 예를 들어, 상기 이소시아네이트계 첨가제의 중량에 대한 상기 카보네이트계 첨가제의 중량의 비가 2 내지 6일 수 있다. 상기 범위에서, 리튬이차전지의 장기 내구성 및 수명 특성을 향상시킬 수 있다. 이소시아네이트계 첨가제의 중량에 대한 카보네이트계 첨가제의 중량의 비가 1 이하이면, 선행하여 반응하는 이소시아네이트의 특성만 발현되어, 단독 첨가시와 유사한 거동이 확인될 수 있다.

[0029] 일 실시예에 따르면, 상기 이소시아네이트계 첨가제 및 상기 카보네이트계 첨가제의 혼합중량비가 1 : 1.1 내지 1 : 20 범위일 수 있으며, 구체적으로 예를 들면, 1 : 1.5 내지 1 : 10 범위, 1 : 1.5 내지 1 : 6 범위, 1 : 2 내지 1 : 6 범위, 1 : 2 내지 1 : 5 범위, 또는 1 : 2 내지 1 : 3 범위일 수 있다. 상기 범위에서, 리튬이차전지의 장기 내구성 및 수명 특성을 향상시킬 수 있다.

[0030] 일 실시예에 따르면, 상기 이소시아네이트계 첨가제는 하기 화학식 1로 표시되는 것일 수 있다.

[0031] <화학식 1>



[0032]

[0033] 상기 화학식 1에서,

[0034] L1 및 L2는 서로 독립적으로 치환 또는 비치환된 C₁-C₃₀ 알킬렌기이고,

[0035] R은 수소, -F, -Cl, -Br, -I, 이소시아네이트(-N=C=O)기, -CF₃기, 시아노기, 니트로기, 아미디노기, 히드라지노기, 히드라조노기, 치환 또는 비치환된 C₁-C₂₀알킬기, 치환 또는 비치환된 C₂-C₂₀알케닐기, 치환 또는 비치환된 C₂-C₂₀알키닐기, 치환 또는 비치환된 C₁-C₂₀알콕시기, -Si(Q₁)(Q₂)(Q₃), -N(Q₁)(Q₂), -B(Q₁)(Q₂), -C(=O)(Q₁), -S(=O)₂(Q₁) 또는 -P(=O)(Q₁)(Q₂)이고,

[0036] 상기 치환된 C₁-C₃₀ 알킬렌기, 치환된 C₁-C₂₀알킬기, 치환된 C₂-C₂₀알케닐기, 치환된 C₂-C₂₀알키닐기, 치환된 C₁-C₂₀알콕시기의 치환기 중 적어도 하나는, 중수소, -F, -Cl, -Br, -I, 히드록실기, 시아노기, 니트로기, 아미디노기, 히드라지노기, 히드라조노기, C₁-C₁₀알킬기, C₂-C₁₀알케닐기, C₂-C₁₀알키닐기, 및 C₁-C₂₀알콕시기 중에서 선택되고,

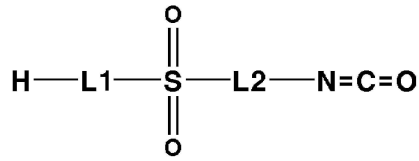
[0037] 상기 Q₁ 내지 Q₃은 서로 독립적으로, 수소, 중수소, -F, -Cl, -Br, -I, 히드록실기, 시아노기, 니트로기, 아미디노기, 히드라지노기, 히드라조노기, C₁-C₂₀알킬기, C₂-C₂₀알케닐기, C₂-C₂₀알키닐기, 및 C₁-C₂₀알콕시기 중에서 선택된다.

[0038] 예를 들어, 상기 화학식 1에서, R은 수소, 메틸기, 에틸기, 프로필기, iso-프로필기, 부틸기, iso-부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, -F, -Cl, -Br, -I, 메톡시기, 에톡시기, 에테닐기, 이소시아네이트(-N=C=O)기, 및 -CF₃기 중에서 선택될 수 있다.

[0039] 일 실시예에 따르면, 상기 화학식 1에서 R은 수소 또는 이소시아네이트(-N=C=O)기일 수 있다.

[0040] 일 실시예에 따르면, 상기 이소시아네이트계 첨가제는 하기 화학식 2로 표시되는 화합물을 포함할 수 있다.

[0041] <화학식 2>



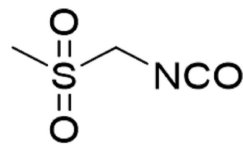
[0042]

[0043] 상기 화학식 2에서,

[0044] L1 및 L2는 서로 독립적으로 비치환된 C₁-C₃₀ 알킬렌기이다.

[0045] 상기 화학식 1로 표시되는 이소시아네이트계 첨가제는 하기 화학식 2-1로 표시되는 화합물일 수 있다.

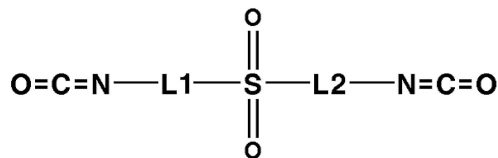
[0046] <화학식 2-1>



[0047]

[0048] 일 실시예에 따르면, 상기 이소시아네이트계 첨가제는 하기 화학식 3으로 표시되는 화합물을 포함할 수 있다.

[0049] <화학식 3>



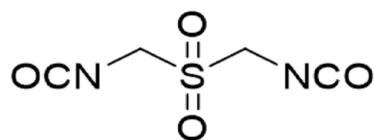
[0050]

[0051] 상기 화학식 3에서,

[0052] L1 및 L2는 서로 독립적으로 비치환된 C₁-C₃₀ 알킬렌기이다.

[0053] 상기 화학식 1로 표시되는 이소시아네이트계 첨가제는 하기 화학식 3-1로 표시되는 화합물일 수 있다.

[0054] <화학식 3-1>



[0055]

[0056] 상기 이소시아네이트계 화합물의 함량은 상기 전해질 총중량을 기준으로 0.01 내지 10 중량% 범위일 수 있으며, 예를 들어 0.05 내지 5 중량% 범위, 0.1 내지 3 중량% 범위, 또는 0.5 내지 1 중량% 범위일 수 있다. 상기 이소시아네이트계 화합물의 함량이 상기 범위일 때, 계면 저항의 증가를 억제하여 수명 특성이 저하됨이 없이 고온 특성 및 저항 특성이 개선된 리튬이차전지를 제작할 수 있다.

[0057] 일 실시예에 따르면, 상기 카보네이트계 첨가제는 비닐렌 카보네이트(VC), 비닐에틸렌 카보네이트(VEC), 플루오로에틸렌카보네이트(FEC) 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.

[0058] 상기 카보네이트계 화합물의 함량은 상기 전해질 총중량을 기준으로 0.01 내지 20 중량% 범위일 수 있으며, 예를 들어 0.05 내지 10 중량% 범위일 수 있으며, 예를 들어 0.1 내지 5 중량% 범위, 또는 0.5 내지 3 중량% 범위일 수 있다. 상기 카보네이트계 화합물의 함량이 상기 범위일 때, 이소시아네이트계 화합물과의 조합을 통해 계면 저항의 증가를 억제하여 용량 확보 및 수명 등 전기 성능을 개선시킬 수 있다.

[0059] 카보네이트계 첨가제로서 비닐렌 카보네이트(VC)를 포함하는 경우, 비닐렌 카보네이트(VC)의 함량은 상기 전해질 총중량을 기준으로 0.01 내지 5 중량% 범위일 수 있다.

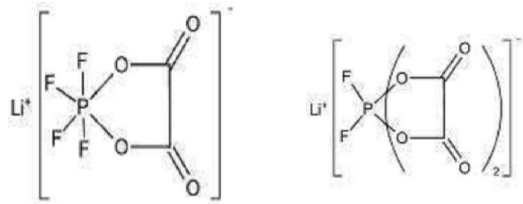
[0060] 카보네이트계 첨가제로서 비닐에틸렌 카보네이트(VEC)를 포함하는 경우, 비닐에틸렌 카보네이트(VEC)의 함량은

상기 전해질 총중량을 기준으로 0.01 내지 5 중량% 범위일 수 있다.

[0061] 카보네이트계 첨가제로서 플루오로에틸렌카보네이트(FEC)를 포함하는 경우, 플루오로에틸렌카보네이트(FEC)의 함량은 상기 전해질 총중량을 기준으로 0.01 내지 20 중량% 범위일 수 있다.

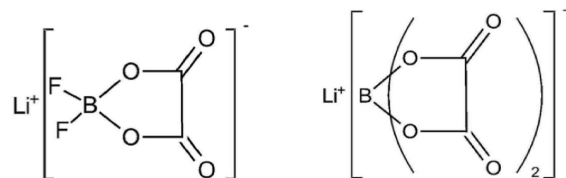
[0062] 일 구현예에 따르면, 상기 리튬이차전지용 전해에서 리튬염은 LiPF_6 , LiBF_4 , LiSbF_6 , LiAsF_6 , LiClO_4 , LiCF_3SO_3 , $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$, $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$, LiAlO_2 , LiAlCl_4 , $\text{LiN}(\text{C}_x\text{F}_{2x+1}\text{SO}_2)(\text{C}_y\text{F}_{2y+1}\text{SO}_2)$ ($2 \leq x \leq 20$, $2 \leq y \leq 20$), LiCl , LiI , 리튬비스(옥살레이토)보레이트(LiBOB), LiPO_2F_2 및 하기 화학식 3 내지 6으로 표시되는 화합물이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니며, 당해 기술분야에서 리튬염으로 사용될 수 있는 것이 라면 모두 사용될 수 있다.

[0063] <화학식 3> <화학식 4>



[0064]

[0065] <화학식 5> <화학식 6>



[0066]

[0067] 상기 전해질에서 상기 리튬염의 농도는 0.01 내지 5.0 M, 예를 들어 0.05 내지 5.0 M, 예를 들어 0.1 내지 5.0 M, 예를 들어 0.1 내지 2.0 M 이다. 리튬염의 농도가 상기 범위일 때 더욱 향상된 리튬이차전지 특성이 얻어질 수 있다.

[0068] 유기용매는 카보네이트계 용매, 에스테르계 용매, 에테르계 용매, 및 케톤계 용매, 중에서 선택된 하나 이상일 수 있다.

[0069] 카보네이트계 용매로서 에틸메틸카보네이트(EMC), 메틸프로필카보네이트(MPC), 에틸프로필카보네이트(EPC), 디메틸카보네이트(DMC), 디에틸카보네이트(DEC), 디프로필카보네이트(DPC), 프로필렌카보네이트(PC), 에틸렌카보네이트(EC), 부틸렌카보네이트(BC) 등이 사용될 수 있으며, 에스테르계 용매로서 메틸프로피오네이트, 에틸프로피오네이트, 프로필프로피오네이트, 에틸부티레이트, 메틸아세테이트, 에틸아세테이트, n-프로필아세테이트, 디메틸아세테이트, 감마부티로락톤, 데카놀라이드(decanolide), 감마발레로락톤, 메발로노락톤(mevalonolactone), 카프로락톤(caprolactone), 등이 사용될 수 있으며, 에테르계 용매로서 디부틸 에테르, 테트라글라임, 디글라임, 디메톡시에탄, 2-메틸테트라히드로푸란, 테트라히드로푸란 등이 사용될 수 있으며, 케톤계 용매로는 시클로헥산 등이 사용될 수 있으며, 니트릴계 용매로서 아세토니트릴(AN), 석시노니트릴(SN), 아디포니트릴 등이 사용될 수 있다. 기타 용매로서 디메틸술폭사이드, 디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드, 테트라하이드로푸란 등이 사용될 수 있으나 반드시 이들로 한정되지 않으며 당해 기술 분야에서 유기용매로 사용될 수 있는 것이라면 모두 가능하다. 예를 들어, 유기용매는 사슬형 카보네이트 50 내지 95vol% 및 고리형 카보네이트 5 내지 50vol%의 혼합용매, 예를 들어 사슬형 카보네이트 70 내지 95vol% 및 고리형 카보네이트 5 내지 30vol%의 혼합용매를 포함할 수 있다. 예를 들어, 유기용매는 3가지 이상의 유기용매의 혼합용매일 수 있다.

[0070] 일 구현예에 따르면, 상기 유기용매는 에틸메틸카보네이트(EMC), 메틸프로필카보네이트, 에틸프로필카보네이트, 디메틸카보네이트(DMC), 디에틸카보네이트(DEC), 디프로필카보네이트, 프로필렌카보네이트(PC), 에틸렌카보네이트(EC), 부틸렌카보네이트, 에틸프로피오네이트, 프로필프로피오네이트, 에틸부티레이트, 디메틸술폭사이드, 디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드, 감마-발레로락톤, 감마-부티로락톤 및 테트라하이드로푸란으로 구성된 군에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니며, 당해 기술분야에서 유기 용매로 사용될 수 있는 것이라면 모두 사용될 수 있다.

- [0071] 상기 전해질은 액체 또는 겔 상태일 수 있다. 상기 전해질은 유기용매에 리튬염 및 상술한 첨가제를 첨가하여 제조될 수 있다.
- [0072] 다른 일구현예에 따른 리튬이차전지는, 양극활물질을 포함하는 양극; 음극활물질을 포함하는 음극; 및 양극과 음극 사이에 배치되는 상술한 전해질을 포함한다.
- [0073] 상기 리튬이차전지는 상술한 리튬이차전지용 전해질 첨가제를 포함함에 의하여, 리튬이차전지의 초기 저항 증가가 억제되고, 부반응에 의한 가스 발생이 억제되고, 수명 특성이 향상된다.
- [0074] 양극활물질은 니켈 및 다른 전이금속을 포함하는 리튬전이금속산화물을 포함한다. 니켈 및 다른 전이금속을 포함하는 리튬전이금속산화물에서 니켈의 함량은 전이금속의 전체 몰 수에 대하여 60mol% 이상, 예를 들어 75mol% 이상, 예를 들어 80mol% 이상, 예를 들어 85mol% 이상, 예를 들어 90mol% 이상일 수 있다.
- [0075] 예를 들어, 리튬전이금속산화물은 하기 화학식 7로 표시되는 화합물일 수 있다:
- [0076] <화학식 7>
- [0077] $\text{Li}_a\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{M}_z\text{O}_{2-b}\text{A}_b$
- [0078] 상기 화학식 7에서, $1.0 \leq a \leq 1.2$, $0 \leq b \leq 0.2$, $0.6 \leq x < 1$, $0 < y \leq 0.4$, $0 < z \leq 0.4$, $x+y+z=1$, M은 망간(Mn), 바나듐(V), 마그네슘(Mg), 갈륨(Ga), 실리콘(Si), 텅스텐(W), 몰리브덴(Mo), 철(Fe), 크롬(Cr), 구리(Cu), 아연(Zn), 티타늄(Ti), 알루미늄(Al) 및 보론(B)으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상이고, A는 F, S, Cl, Br 또는 이들의 조합이다. 예를 들어, $0.7 \leq x < 1$, $0 < y \leq 0.3$, $0 < z \leq 0.3$; $0.8 \leq x < 1$, $0 < y \leq 0.4$, $0 < z \leq 0.4$; $0.8 \leq x < 1$, $0 < y \leq 0.2$, $0 < z \leq 0.2$; $0.83 \leq x < 0.97$, $0 < y \leq 0.15$, $0 < z \leq 0.15$; 또는 $0.85 \leq x < 0.95$, $0 < y \leq 0.1$, $0 < z \leq 0.1$ 일 수 있다.
- [0079] 예를 들어, 리튬전이금속산화물이 하기 화학식 4 및 5로 표시되는 화합물 중 적어도 하나일 수 있다:
- [0080] <화학식 4>
- [0081] $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$
- [0082] 상기 화학식 4 중, $0.6 \leq x \leq 0.95$, $0 < y \leq 0.4$, $0 < z \leq 0.4$ 이다. 예를 들어, $0.7 \leq x \leq 0.95$, $0 < y \leq 0.3$, $0 < z \leq 0.3$ 이다.
- [0083] <화학식 5>
- [0084] $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$
- [0085] 상기 화학식 5 중, $0.6 \leq x \leq 0.95$, $0 < y \leq 0.4$, $0 < z \leq 0.4$ 이다. 예를 들어, $0.7 \leq x \leq 0.95$, $0 < y \leq 0.3$, $0 < z \leq 0.3$ 이다. 예를 들어, $0.8 \leq x \leq 0.95$, $0 < y \leq 0.2$, $0 < z \leq 0.2$ 이다. 예를 들어, $0.82 \leq x \leq 0.95$, $0 < y \leq 0.15$, $0 < z \leq 0.15$ 이다. 예를 들어, $0.85 \leq x \leq 0.95$, $0 < y \leq 0.1$, $0 < z \leq 0.1$ 이다.
- [0086] 예를 들어, 리튬전이금속산화물은 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0.88}\text{Co}_{0.08}\text{Mn}_{0.04}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0.88}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.02}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 또는 $\text{LiNi}_{0.88}\text{Co}_{0.1}\text{Al}_{0.02}\text{O}_2$ 일 수 있다.
- [0087] 다른 일구현예에 의하면, 상기 양극 활물질은 Li-Ni-Co-Al (NCA), Li-Ni-Co-Mn (NCM), 리튬 코발트 산화물 (LiCoO_2), 리튬 망간 산화물 (LiMnO_2), 리튬 니켈 산화물 (LiNiO_2) 및 리튬 철 인산화물 (LiFePO_4)로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나의 활물질을 포함한다.
- [0088] 음극 활물질은 실리콘계 화합물, 탄소계 재료, 실리콘계 화합물과 탄소계 화합물의 복합체, 실리콘 산화물(SiO_x , $0 < x < 2$), 실리콘과 다른 금속과의 합금화합물 및 리튬티타늄화합물(예컨대, Li_2TiO_3) 중에서 선택된 하나 이상을 포함할 수 있다. 실리콘계 화합물은 실리콘 입자, 실리콘 합금 입자 등일 수 있다.
- [0089] 실리콘계 화합물의 사이즈는 200nm 미만, 예를 들어 10 내지 150 nm이다. 용어 “사이즈”는 실리콘계 화합물이 구형인 경우에는 평균입경을 나타내고 실리콘 입자가 비구형인 경우에는 평균 장축 길이를 나타낼 수 있다.
- [0090] 실리콘계 화합물의 사이즈가 상기 범위일 때 수명 특성이 우수하여 일구현예에 따른 전해질을 사용한 경우 리튬 이차전지의 수명이 더욱 더 개선된다.

- [0091] 상기 탄소계 재료로는 결정질 탄소, 비정질 탄소 또는 이들의 혼합물일 수 있다. 상기 결정질 탄소는 무정형, 판상, 인편상(flake), 구형 또는 섬유형의 천연 흑연 또는 인조 흑연과 같은 흑연일 수 있으며, 상기 비정질 탄소는 소프트 카본(soft carbon: 저온 소성 탄소) 또는 하드 카본(hard carbon), 메조페이스 피치(mesophase pitch) 탄화물, 소성된 코크스 등일 수 있다.
- [0092] 실리콘계 화합물과 탄소계 화합물의 복합체는 실리콘 나노입자가 탄소계 화합물 상부에 배치된 구조를 갖는 복합체, 실리콘 입자가 탄소계 화합물 표면과 내부에 포함된 복합체, 실리콘 입자가 탄소계 화합물로 코팅되어 탄소계 화합물 내부에 포함된 복합체일 수 있다. 실리콘계 화합물과 탄소계 화합물의 복합체에서 탄소계 화합물은 흑연, 그래핀, 그래핀 옥사이드 또는 그 조합물일 수 있다.
- [0093] 실리콘계 화합물과 탄소계 화합물의 복합체는 탄소계 화합물 입자 상에 평균입경이 약 200nm 이하의 실리콘 나노입자를 분산한 후 카본 코팅하여 얻어지는 활물질, 실리콘(Si) 입자가 그래파이트 상부 및 내부에 존재하는 활물질 등일 수 있다. 실리콘계 화합물과 탄소계 화합물의 복합체의 2차 입자 평균 입경은 5 μ m 내지 20 μ m일 수 있다. 실리콘 나노입자의 평균 입경은 5nm 이상, 예를 들어 10nm 이상, 예를 들어 20nm 이상, 예를 들어 50nm 이상, 예를 들어 70nm 이상일 수 있다. 실리콘 나노입자의 평균 입경은 200nm 이하, 150nm 이하, 100nm 이하, 50nm 이하, 20nm 이하, 10nm 이하일 수 있다. 예를 들어, 실리콘 나노입자의 평균 입경은 100nm 내지 150nm일 수 있다.
- [0094] 실리콘계 화합물과 탄소계 화합물의 복합체의 2차 입자 평균 입경은 5 μ m 내지 18 μ m, 예를 들어 7 μ m 내지 15 μ m, 예를 들어 10 μ m 내지 13 μ m일 수 있다.
- [0095] 상기 실리콘계 화합물과 탄소계 화합물의 복합체의 다른 예로서 대한민국 특허공개 10-2018-0031585의 다공성 실리콘 복합체 클러스터, 대한민국 특허공개 10-2018-0056395에 개시된 다공성 실리콘 복합체 클러스터 구조체가 이용될 수 있다. 대한민국 특허공개 10-2018-0031586 및 대한민국 특허공개 10-2018-0056395이 본 명세서에 참조로서 통합된다.
- [0096] 일구현예에 따른 실리콘-탄소계 화합물 복합체는 다공성 실리콘 복합체 이차 입자를 포함하는 다공성 코어(core)와 상기 코어의 상부에 배치된 제2그래핀을 포함하는 셸(shell)을 함유하는 다공성 실리콘 복합체 클러스터이며, 상기 다공성 실리콘 복합체 이차 입자는 두 개 이상의 실리콘 복합체 일차 입자의 응집체를 포함하며, 상기 실리콘 복합체 일차 입자는 실리콘; 상기 실리콘 상에 배치된 실리콘 산화물(SiO_x)($0 < x < 2$) 및 상기 실리콘 산화물 상에 배치된 제1그래핀을 포함하는 다공성 실리콘 복합체 클러스터일 수 있다.
- [0097] 다른 일구현예에 따른 실리콘-탄소계 화합물 복합체는 다공성 실리콘 복합체 이차 입자와 상기 다공성 실리콘 복합체 이차 입자의 적어도 일면상의 제2탄소 플레이크를 포함하는 다공성 실리콘 복합체 클러스터; 및 상기 다공성 실리콘 복합체 클러스터 상부에 배치된 비정질 탄소를 포함하는 탄소계 코팅막을 포함하며, 상기 다공성 실리콘 복합체 이차 입자는 두 개 이상의 실리콘 복합체 일차 입자의 응집체를 포함하며, 상기 실리콘 복합체 일차 입자는 실리콘; 상기 실리콘의 적어도 일면상의 실리콘 산화물(SiO_x)($0 < x < 2$) 및 상기 실리콘 산화물의 적어도 일 면상의 제1탄소 플레이크를 포함하며, 상기 실리콘 산화물은 막(film), 매트릭스(matrix) 또는 그 조합물의 상태로 존재하는 다공성 실리콘 복합체 클러스터 구조체일 수 있다.
- [0098] 상기 제1탄소플레이크 및 제2탄소플레이크는 각각 막(film), 입자, 매트릭스(matrix) 또는 그 조합물의 상태로 존재할 수 있다. 그리고 제1탄소플레이크 및 제2탄소플레이크는 각각 그래핀, 그래파이트, 탄소섬유, 그래핀 옥사이드 등일 수 있다.
- [0099] 상술한 실리콘계 화합물과 탄소계 화합물의 복합체는 실리콘 나노입자가 탄소계 화합물 상부에 배치된 구조를 갖는 복합체, 실리콘 입자가 탄소계 화합물 표면과 내부에 포함된 복합체, 실리콘 입자가 탄소계 화합물로 코팅되어 탄소계 화합물 내부에 포함된 복합체일 수 있다. 실리콘계 화합물과 탄소계 화합물의 복합체에서 탄소계 화합물은 흑연, 그래핀, 그래핀 옥사이드 또는 그 조합물일 수 있다.
- [0100] 상기 리튬 이차전지는 그 형태가 특별히 제한되지는 않으며, 리튬이온전지, 리튬이온폴리머전지, 리튬설퍼전지 등을 포함한다.
- [0101] 상기 리튬 이차전지는 다음과 같은 방법에 의하여 제조될 수 있다.
- [0102] 먼저 양극이 준비된다.
- [0103] 예를 들어, 양극활물질, 도전재, 바인더 및 용매가 혼합된 양극활물질 조성물이 준비된다. 상기 양극활물질 조성물이 금속 집전체 위에 직접 코팅되어 양극판이 제조된다. 다르게는, 상기 양극활물질 조성물이 별도의 지지

체 상에 캐스팅된 다음, 상기 지지체로부터 박리된 필름이 금속 집전체상에 라미네이션되어 양극판이 제조될 수 있다. 상기 양극은 상기에서 열거한 형태에 한정되는 것은 아니고 상기 형태 이외의 형태일 수 있다.

[0104] 상기 양극활물질은 리튬함유 금속산화물로서, 당업계에서 통상적으로 사용되는 것이면 제한 없이 모두 사용될 수 있다. 예를 들어, 코발트, 망간, 니켈, 및 이들의 조합에서 선택되는 금속과 리튬과의 복합 산화물 중 1종 이상의 것을 사용할 수 있으며, 그 구체적인 예로는, $\text{Li}_a\text{A}_{1-b}\text{B}^1\text{D}^1_2$ (상기 식에서, $0.30 \leq a \leq 1.8$, 및 $0 \leq b \leq 0.5$ 이다); $\text{Li}_a\text{E}_{1-b}\text{B}^1\text{O}_{2-c}\text{D}^1_c$ (상기 식에서, $0.30 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$ 이다); $\text{LiE}_{2-b}\text{B}^1\text{O}_{4-c}\text{D}^1_c$ (상기 식에서, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$ 이다); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{B}^1\text{D}^1_a$ (상기 식에서, $0.30 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < a \leq 2$ 이다); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{B}^1\text{O}_{2-a}\text{F}^1_a$ (상기 식에서, $0.30 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < a < 2$ 이다); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{B}^1\text{O}_{2-a}\text{F}^1_2$ (상기 식에서, $0.30 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < a < 2$ 이다); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Mn}_b\text{B}^1\text{D}_a$ (상기 식에서, $0.30 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < a \leq 2$ 이다); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Mn}_b\text{B}^1\text{O}_{2-a}\text{F}^1_a$ (상기 식에서, $0.30 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < a < 2$ 이다); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Mn}_b\text{B}^1\text{O}_{2-a}\text{F}^1_2$ (상기 식에서, $0.30 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < a < 2$ 이다); $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{E}_c\text{G}_d\text{O}_2$ (상기 식에서, $0.30 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.9$, $0 \leq c \leq 0.5$, $0.001 \leq d \leq 0.1$ 이다.); $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{Mn}_d\text{GeO}_2$ (상기 식에서, $0.30 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.9$, $0 \leq c \leq 0.5$, $0 \leq d \leq 0.5$, $0.001 \leq e \leq 0.1$ 이다.); $\text{Li}_a\text{NiG}_b\text{O}_2$ (상기 식에서, $0.30 \leq a \leq 1.8$, $0.001 \leq b \leq 0.1$ 이다.); $\text{Li}_a\text{CoG}_b\text{O}_2$ (상기 식에서, $0.30 \leq a \leq 1.8$, $0.001 \leq b \leq 0.1$ 이다.); $\text{Li}_a\text{MnG}_b\text{O}_2$ (상기 식에서, $0.30 \leq a \leq 1.8$, $0.001 \leq b \leq 0.1$ 이다.); $\text{Li}_a\text{Mn}_2\text{G}_b\text{O}_4$ (상기 식에서, $0.30 \leq a \leq 1.8$, $0.001 \leq b \leq 0.1$ 이다.); QO_2 ; QS_2 ; LiQS_2 ; V_2O_5 ; LiV_2O_5 ; LiIO_2 ; LiNiVO_4 ; $\text{Li}_{(3-f)}\text{J}_2(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq f \leq 2$); $\text{Li}_{(3-f)}\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq f \leq 2$); LiFePO_4 의 화학식 중 어느 하나로 표현되는 화합물을 사용할 수 있다:

[0105] 상기 화학식에 있어서, A는 Ni, Co, Mn, 또는 이들의 조합이고; B^1 는 Al, Ni, Co, Mn, Cr, Fe, Mg, Sr, V, 희토류 원소 또는 이들의 조합이고; D^1 는 O, F, S, P, 또는 이들의 조합이고; E는 Co, Mn, 또는 이들의 조합이고; F^1 는 F, S, P, 또는 이들의 조합이고; G는 Al, Cr, Mn, Fe, Mg, La, Ce, Sr, V, 또는 이들의 조합이고; Q는 Ti, Mo, Mn, 또는 이들의 조합이고; I는 Cr, V, Fe, Sc, Y, 또는 이들의 조합이며; J는 V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, 또는 이들의 조합일 수 있다.

[0106] 예를 들어, LiCoO_2 , $\text{LiMn}_x\text{O}_{2x}$ ($x=1, 2$), $\text{LiNi}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{2x}$ ($0 < x < 1$), $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 0.5$, $0 \leq y \leq 0.5$), LiFePO_4 등이다.

[0107] 물론 상기 화합물 표면에 코팅층을 갖는 것도 사용할 수 있고, 또는 상기 화합물과 코팅층을 갖는 화합물을 혼합하여 사용할 수도 있다. 이 코팅층은 코팅 원소의 옥사이드, 하이드록사이드, 코팅 원소의 옥시하이드록사이드, 코팅 원소의 옥시카보네이트, 또는 코팅 원소의 하이드록시카보네이트의 코팅 원소 화합물을 포함할 수 있다. 이들 코팅층을 이루는 화합물은 비정질 또는 결정질일 수 있다. 상기 코팅층에 포함되는 코팅 원소로는 Mg, Al, Co, K, Na, Ca, Si, Ti, V, Sn, Ge, Ga, B, As, Zr 또는 이들의 혼합물을 사용할 수 있다. 코팅층 형성 공정은 상기 화합물에 이러한 원소들을 사용하여 양극 활물질의 물성에 악영향을 주지 않는 방법(예를 들어 스프레이 코팅, 침지법 등)으로 코팅할 수 있으면 어떠한 코팅 방법을 사용하여도 무방하며, 이에 대하여는 당해 분야에 종사하는 사람들에게 잘 이해될 수 있는 내용이므로 자세한 설명은 생략하기로 한다.

[0108] 상기 도전재로는 카본블랙, 흑연미립자 등이 사용될 수 있으나, 이들로 한정되지 않으며, 당해 기술분야에서 도전재로 사용될 수 있는 것이라면 모두 사용될 수 있다.

[0109] 상기 바인더로는 비닐리덴 플루오라이드/헥사플루오로프로필렌 코폴리머, 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF), 폴리아크릴로니트릴, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리테트라플루오로에틸렌 및 그 혼합물 또는 스티렌 부타디엔 고무계 폴리머 등이 사용될 수 있으나, 이들로 한정되지 않으며 당해 기술분야에서 바인더로 사용될 수 있는 것이라면 모두 사용될 수 있다.

- [0110] 상기 용매로는 N-메틸피롤리돈, 아세톤 또는 물 등이 사용될 수 있으나, 이들로 한정되지 않으며 당해 기술분야에서 사용될 수 있는 것이라면 모두 사용될 수 있다.
- [0111] 상기, 양극 활물질, 도전재, 바인더 및 용매의 함량은 리튬 전지에서 통상적으로 사용되는 수준이다. 리튬전지의 용도 및 구성에 따라 상기 도전재, 바인더 및 용매 중 하나 이상이 생략될 수 있다.
- [0112] 다음으로 음극이 준비된다.
- [0113] 예를 들어, 음극활물질, 도전재, 바인더 및 용매를 혼합하여 음극활물질 조성물이 준비된다. 상기 음극활물질 조성물이 금속 집전체 상에 직접 코팅 및 건조되어 음극판이 제조된다. 다르게는, 상기 음극활물질 조성물이 별도의 지지체상에 캐스팅된 다음, 상기 지지체로부터 박리된 필름이 금속 집전체상에 라미네이션되어 음극판이 제조될 수 있다.
- [0114] 상기 음극활물질은 당해 기술분야에서 리튬전지의 음극활물질로 사용될 수 있는 것이라면 모두 가능하다. 예를 들어, 리튬 금속, 리튬과 합금 가능한 금속, 전이금속 산화물, 비전이금속산화물 및 탄소계 재료로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상을 포함할 수 있다.
- [0115] 예를 들어, 상기 리튬과 합금가능한 금속은 Si, Sn, Al, Ge, Pb, Bi, Sb Si-Y 합금(상기 Y는 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 13족 원소, 14족 원소, 전이금속, 희토류 원소 또는 이들의 조합 원소이며, Si는 아님), Sn-Y 합금(상기 Y는 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 13족 원소, 14족 원소, 전이금속, 희토류 원소 또는 이들의 조합 원소이며, Sn은 아님) 등일 수 있다. 상기 원소 Y로는 Mg, Ca, Sr, Ba, Ra, Sc, Y, Ti, Zr, Hf, Rf, V, Nb, Ta, Db, Cr, Mo, W, Sg, Tc, Re, Bh, Fe, Pb, Ru, Os, Hs, Rh, Ir, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, B, Al, Ga, Sn, In, Ti, Ge, P, As, Sb, Bi, S, Se, Te, Po, 또는 이들의 조합일 수 있다.
- [0116] 예를 들어, 상기 전이금속 산화물은 리튬 티탄 산화물, 바나듐 산화물, 리튬 바나듐 산화물 등일 수 있다.
- [0117] 예를 들어, 상기 비전이금속 산화물은 SnO_2 , SiO_x ($0 < x < 2$) 등일 수 있다.
- [0118] 상기 탄소계 재료로는 결정질 탄소, 비정질 탄소 또는 이들의 혼합물일 수 있다. 상기 결정질 탄소는 무정형, 판상, 린판상(flake), 구형 또는 섬유형의 천연 흑연 또는 인조 흑연과 같은 흑연일 수 있으며, 상기 비정질 탄소는 소프트 카본(soft carbon: 저온 소성 탄소) 또는 하드 카본(hard carbon), 메조페이스 피치(mesophase pitch) 탄화물, 소성된 코크스 등일 수 있다.
- [0119] 음극활물질 조성물에서 도전재 및 바인더는 상기 양극활물질 조성물의 경우와 동일한 것을 사용할 수 있다.
- [0120] 상기 음극활물질, 도전재, 바인더 및 용매의 함량은 리튬 전지에서 통상적으로 사용하는 수준이다. 리튬전지의 용도 및 구성에 따라 상기 도전재, 바인더 및 용매 중 하나 이상이 생략될 수 있다.
- [0121] 다음으로, 상기 양극과 음극 사이에 삽입될 세퍼레이터가 준비된다.
- [0122] 상기 세퍼레이터는 리튬 전지에서 통상적으로 사용되는 것이라면 모두 사용가능하다. 전해액의 이온 이동에 대하여 저저항이면서 전해액 흡습 능력이 우수한 것이 사용될 수 있다. 예를 들어, 유리 섬유, 폴리에스테르, 테프론, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE) 또는 이들의 조합물 중에서 선택된 것으로서, 부직포 또는 직포 형태이어도 무방하다. 예를 들어, 리튬이온전지에는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등과 같은 권취 가능한 세퍼레이터가 사용되며, 리튬이온폴리머전지에는 유기전해액 함침 능력이 우수한 세퍼레이터가 사용될 수 있다. 예를 들어, 상기 세퍼레이터는 하기 방법에 따라 제조될 수 있다.
- [0123] 고분자 수지, 충전제 및 용매를 혼합하여 세퍼레이터 조성물이 준비된다. 상기 세퍼레이터 조성물이 전극 상부에 직접 코팅 및 건조되어 세퍼레이터가 형성될 수 있다. 또는, 상기 세퍼레이터 조성물이 지지체상에 캐스팅 및 건조된 후, 상기 지지체로부터 박리시킨 세퍼레이터 필름이 전극 상부에 라미네이션되어 세퍼레이터가 형성될 수 있다.
- [0124] 상기 세퍼레이터 제조에 사용되는 고분자 수지는 특별히 한정되지 않으며, 전극판의 결합재에 사용되는 물질들이 모두 사용될 수 있다. 예를 들어, 비닐리덴플루오라이드/헥사플루오로프로필렌 코폴리머, 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF), 폴리아크릴로니트릴, 폴리메틸메타크릴레이트 또는 이들의 혼합물 등이 사용될 수 있다.
- [0125] 다음으로, 상술한 전해액이 준비된다.
- [0126] 도 1에서 보여지는 바와 같이 상기 리튬전지(1)는 양극(3), 음극(2) 및 세퍼레이터(4)를 포함한다. 상술한 양극(3), 음극(2) 및 세퍼레이터(4)가 와인딩되거나 접혀서 전지케이스(5)에 수용된다. 이어서, 상기 전지케이스

(5)에 유기전해액이 주입되고 캡(cap) 어셈블리(6)로 밀봉되어 리튬전지(1)가 완성된다. 상기 전지케이스는 원통형, 각형, 박막형 등일 수 있다. 예를 들어, 상기 리튬전지는 대형박막형전지일 수 있다. 상기 리튬전지는 리튬이온전지일 수 있다.

[0127] 상기 양극 및 음극 사이에 세퍼레이터가 배치되어 전지구조체가 형성될 수 있다. 상기 전지구조체가 바이셀 구조로 적층된 다음, 유기 전해액에 함침되고, 얻어진 결과물이 파우치에 수용되어 밀봉되면 리튬이온폴리머전지가 완성된다.

[0128] 또한, 상기 전지구조체는 복수개 적층되어 전지팩을 형성하고, 이러한 전지팩이 고용량 및 고출력이 요구되는 모든 기기에 사용될 수 있다. 예를 들어, 노트북, 스마트폰, 전기차량 등에 사용될 수 있다.

[0129] 일구현예에 따른 리튬이차전지는 일반적인 니켈 리치 리튬 니켈 복합 산화물을 양극 활물질로 채용한 리튬이차전지와 비교하여, DCIR 상승율이 현저히 감소하여, 우수한 전지 특성을 발휘할 수 있다.

[0130] 상기 양극, 음극, 전해질을 적용한 리튬이차전지의 작동전압은 예를 들어 하한은 2.5-2.8V 내지 상한은 4.1V 이상, 예를 들어 4.1-4.45V 이다.

[0131] 또한, 상기 리튬이차전지는 예를 들어, 전지적 모터에 의해 동력을 받아 움직이는 파워 툴(power tool); 전기자동차(Electric Vehicle, EV), 하이브리드 전기자동차(Hybrid Electric Vehicle, HEV), 플러그-인 하이브리드 전기자동차(Plug-in Hybrid Electric Vehicle, PHEV) 등을 포함하는 전기차; 전기 자전거(E-bike), 전기 스쿠터(Escooter)를 포함하는 전기 이륜차; 전기 골프 카트(electric golf cart); 전력저장용 시스템 등을 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0132] 본 명세서에서, "알킬기"라는 용어는 분지형 또는 비분지형 지방족 탄화수소기를 의미한다. 일구현예에서, 알킬기는 치환 또는 비치환될 수 있다. 알킬기는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기, 이소부틸기, tert-부틸기, 펜틸기, 헥실기, 시클로프로필기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 시클로헵틸기 등을 포함하나, 이들로 한정되지 않으며, 이들 각각은 다른 구현예에서 선택적으로 치환될 수 있다. 다른 구현예에서, 알킬기는 1 내지 6의 탄소원자를 포함할 수 있다. 예를 들어, 탄소수 1 내지 6의 알킬기는, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기, 이소부틸기, sec-부틸기, 펜틸기, 3-펜틸기, 헥실기 등을 포함하나, 이들로 한정되지 않는다.

[0133] 상기 알킬중 하나 이상의 수소 원자는 할로젠 원자, 할로젠 원자로 치환된 C1-C20의 알킬기(예: CF₃, CHF₂, CH₂F, CCl₃ 등), C1-C20의 알콕시, C2-C20의 알콕시알킬, 히드록시기, 니트로기, 시아노기, 아미노기, 아미디노기, 히드라진, 히드라존, 카르복실기나 그의 염, 술폰기, 설파모일(sulfamoyl)기, 술폰산기나 그의 염, 인산이나 그의 염, 또는 C1-C20의 알킬기, C2-C20 알케닐기, C2-C20 알키닐기, C1-C20의 헤테로알킬기, C6-C20의 아릴기, C7-C20의 아릴알킬기, C6-C20의 헤테로아릴기, C7-C20의 헤테로아릴알킬기, C6-C20의 헤테로아릴옥시기, 또는 C6-C20의 헤테로아릴옥시알킬기로 치환될 수 있다.

[0134] 본 명세서에서, "알케닐기"는 하나 이상의 탄소-탄소 이중결합을 포함하는 탄소수 2 내지 20의 탄화수소기로서, 에테닐기, 1-프로페닐기, 2-프로페닐기, 2-메틸-1-프로페닐기, 1-부테닐기, 2-부테닐기, 시클로프로페닐기, 시클로펜테닐, 시클로헥세닐, 시클로헵테닐 등을 포함하나, 이들로 한정되지 않는다. 다른 구현예에서, 알케닐기는 치환되거나 비치환될 수 있다. 다른 구현예에서, 알케닐기의 탄소수가 2 내지 40일 수 있다.

[0135] 본 명세서에서, "알키닐기"라는 용어는 하나 이상의 탄소-탄소 삼중결합을 포함하는 탄소수 2 내지 20의 탄화수소기로서, 에티닐기, 1-프로피닐기, 1-부티닐기, 2-부티닐기 등을 포함하나, 이들로 한정되지 않는다. 다른 구현예에서, 알키닐기는 치환되거나 비치환될 수 있다. 다른 구현예에서, 알키닐기의 탄소수가 2 내지 40일 수 있다.

[0136] 본 명세서에서, 치환기는 치환되지 않은 모작용기(parent group)로부터 유도되며, 여기서 하나 이상의 수소 원자가 다른 원자나 작용기로 치환된다. 다르게 표시되지 않으면, 작용기가 "치환된" 것으로 여겨지면, 이것은 상기 작용기가 C₁-C₂₀ 알킬, C₂-C₂₀ 알케닐, C₂-C₂₀ 알키닐, C₁-C₂₀ 알콕시, 할로젠, 시아노기, 하이드록시기 및 니트로기로 이루어진 군에서 독립적으로 선택된 하나 이상의 치환기로 치환됨을 의미한다. 하나의 작용기가 "선택적으로 치환된"이라고 기재되면, 상기 작용기는 상술한 치환기로 치환될 수 있다.

[0137] 용어 "할로젠"는 불소, 브롬, 염소, 요오드 등을 포함한다.

[0138] "알콕시"는 "알킬-O-"을 나타내며, 알킬은 상술한 바와 같다. 알콕시기는 예를 들어 메톡시기, 에톡시기, 2-프

로폭시기, 부폭시기, t-부폭시기, 펜틸옥시기, 핵실옥시기 등을 들 수 있다. 상기 알콕시중 하나 이상의 수소 원자는 상술한 알킬기의 경우와 동일한 치환기로 치환될 수 있다.

[0139] "헤테로아릴"은 N, O, P 또는 S 중에서 선택된 하나 이상의 헤테로원자를 포함하고, 나머지 고리원자가 탄소인 모노사이클릭(monocyclic) 또는 바이사이클릭(bicyclic) 유기 그룹을 의미한다. 상기 헤테로아릴기는 예를 들어 1-5개의 헤테로원자를 포함할 수 있고, 5-10 고리 멤버(ring member)를 포함할 수 있다. 상기 S 또는 N은 산화되어 여러가지 산화 상태를 가질 수 있다.

[0140] 헤테로아릴의 예로는 티에닐, 푸릴, 피롤릴, 이미다졸릴, 피라졸릴, 티아졸릴, 이소티아졸릴, 1,2,3-옥사디아졸릴, 1,2,4-옥사디아졸릴, 1,2,5-옥사디아졸릴, 1,3,4-옥사디아졸릴기, 1,2,3-티아디아졸릴, 1,2,4-티아디아졸릴, 1,2,5-티아디아졸릴, 1,3,4-티아디아졸릴, 이소티아졸-3-일, 이소티아졸-4-일, 이소티아졸-5-일, 옥사졸-2-일, 옥사졸-4-일, 옥사졸-5-일, 이소옥사졸-3-일, 이소옥사졸-4-일, 이소옥사졸-5-일, 1,2,4-트리아졸-3-일, 1,2,4-트리아졸-5-일, 1,2,3-트리아졸-4-일, 1,2,3-트리아졸-5-일, 테트라졸릴, 피리드-2-일, 피리드-3-일, 2-피라진-2일, 피라진-4-일, 피라진-5-일, 2- 피리미딘-2-일, 4- 피리미딘-2-일, 또는 5-피리미딘-2-일을 들 수 있다.

[0141] 용어 "헤테로아릴"은 헤테로방향족 고리가 하나 이상의 아릴, 지환족(cycloaliphatic), 또는 헤테로사이클에 선택적으로 융합된 경우를 포함한다.

[0142] 용어 "탄소고리"는 포화 또는 부분적으로 불포화된 비방향족(non-aromatic) 모노사이클릭, 바이사이클릭 또는 트리사이클릭 탄화수소를 말한다.

[0143] 상기 모노사이클릭 탄화수소의 예로서, 사이클로펜틸, 사이클로펜테닐, 사이클로헥실, 사이클로헥세닐 등이 있다.

[0144] 상기 바이사이클릭 탄화수소의 예로서, 보닐(bornyl), 데카하이드로나프틸(decahydronaphthyl), 바이사이클로[2.1.1]헥실(bicyclo[2.1.1]hexyl), 바이사이클로[2.1.1]헵틸(bicyclo[2.2.1]heptyl), 바이사이클로[2.2.1]헵테닐(bicyclo[2.2.1]heptenyl), 또는 바이사이클로[2.2.2]옥틸(bicyclo[2.2.2]octyl)이 있다.

[0145] 상기 트리사이클릭 탄화수소의 예로서, 아다만틸(adamantly) 등이 있다.

[0146] 상기 탄소고리중 하나 이상의 수소 원자는 상술한 알킬기의 경우와 마찬가지로 치환 가능하다.

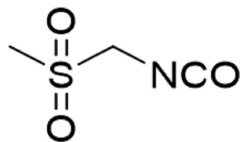
[0147] 이하의 실시예 및 비교예를 통하여 본 발명이 더욱 상세하게 설명된다. 단, 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것으로서 이들만으로 본 발명의 범위가 한정되는 것이 아니다.

[0148] (리튬이차전지의 제조)

[0149] 실시예 1

[0150] 에틸렌 카보네이트(EC), 에틸메틸 카보네이트(EMC), 디메틸카보네이트(DMC)의 부피비가 2:4:4인 혼합용매에 1.15 M의 LiPF₆를 첨가한 다음, 전해질 총 중량을 기준으로 화학식 2-1로 표시되는 이소시아네이트계 화합물 0.5 중량% 및 플루오로에틸렌카보네이트(FEC) 1 중량%를 첨가하여 리튬이차전지용 전해질을 제조하였다.

[0151] <화학식 2-1>



[0152]

[0153] 양극 활물질로서 LiNi_{0.8}Co_{0.1}Al_{0.1}O₂ 97중량%, 도전재로서 인조흑연 분말 0.5중량%, 카본블랙 0.8중량%, 폴리비닐리덴플루오라이드(PVdF) 1.7중량%를 혼합하여 N-메틸-2-피롤리돈에 투입한 후 기계식 교반기를 사용하여 4시간 교반하여 양극활물질 슬러리를 제조하였다. 상기 슬러리를 12μm 두께의 알루미늄 집전체 위에 코터를 사용해 균일하게 도포하고 100℃에서 열풍건조하였다. 건조 후 압연(roll press)하여 양극을 제조하였다.

[0154] 음극 활물질로서 인조 흑연 87중량% 및 실리콘 복합체 10.5중량%, SBR 1.5중량% 및 CMC 1중량%을 혼합하여, 물에 분산시켜 음극 활물질 슬러리를 제조하였다. 상기 슬러리를 코터에서 연속식으로 10μm 두께의 구리 집전체 위에 균일하게 도포하고 100℃의 열풍으로 건조하였다. 이후 압연(roll press)하여 음극을 제조하였다.

[0155] 상기 제조된 양극 및 음극과 두께 14 μ m 폴리에틸렌 세퍼레이터 및 상기 전해질을 사용하여 원통형 리튬이차전지를 제조하였다.

[0156] 실시예 2

[0157] 상기 실시예 1에서 플루오로에틸렌카보네이트(FEC) 대신 비닐렌 카보네이트(VC)를 첨가한 전해질을 사용한 것을 제외하고, 상기 실시예 1과 동일한 과정을 실시하여 리튬이차전지를 제조하였다.

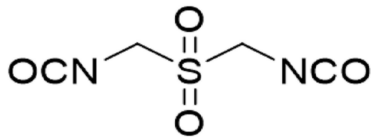
[0158] 실시예 3

[0159] 상기 실시예 1에서 플루오로에틸렌카보네이트(FEC) 대신 비닐에틸렌 카보네이트(VEC)를 첨가한 전해질을 사용한 것을 제외하고, 상기 실시예 1과 동일한 과정을 실시하여 리튬이차전지를 제조하였다.

[0160] 실시예 4

[0161] 상기 실시예 1에서 화학식 2-1로 표시되는 이소시아네이트계 화합물 대신 하기 화학식 3-1로 표시되는 이소시아네이트계 화합물을 첨가한 전해질을 사용한 것을 제외하고, 상기 실시예 1과 동일한 과정을 실시하여 리튬이차전지를 제조하였다.

[0162] <화학식 3-1>



[0163]

[0164] 실시예 5

[0165] 상기 실시예 4에서 플루오로에틸렌카보네이트(FEC) 대신 비닐렌 카보네이트(VC)를 첨가한 전해질을 사용한 것을 제외하고, 상기 실시예 4와 동일한 과정을 실시하여 리튬이차전지를 제조하였다.

[0166] 실시예 6

[0167] 상기 실시예 4에서 플루오로에틸렌카보네이트(FEC) 대신 비닐에틸렌 카보네이트(VEC)를 첨가한 전해질을 사용한 것을 제외하고, 상기 실시예 4와 동일한 과정을 실시하여 리튬이차전지를 제조하였다.

[0168] 비교예 1

[0169] 첨가제를 전혀 첨가하지 않은 상태의 전해질을 사용한 것을 제외하고, 상기 실시예 1과 동일한 과정을 실시하여 리튬이차전지를 제조하였다.

[0170] 비교예 2

[0171] 첨가제로서 상기 화학식 2-1로 표시되는 이소시아네이트계 화합물 0.5 중량%를 단독으로 첨가한 전해질을 사용한 것을 제외하고, 상기 실시예 1과 동일한 과정을 실시하여 리튬이차전지를 제조하였다.

[0172] 비교예 3

[0173] 첨가제로서 상기 화학식 3-1로 표시되는 이소시아네이트계 화합물 0.5 중량%를 단독으로 첨가한 전해질을 사용한 것을 제외하고, 상기 실시예 1과 동일한 과정을 실시하여 리튬이차전지를 제조하였다.

[0174] 비교예 4

[0175] 첨가제로서 플루오로에틸렌카보네이트(FEC) 1 중량%를 단독으로 사용한 것을 제외하고, 상기 실시예 1과 동일한 과정을 실시하여 리튬이차전지를 제조하였다.

[0176] 비교예 5

[0177] 첨가제로서 비닐렌 카보네이트(VC) 1 중량%를 단독으로 사용한 것을 제외하고, 상기 실시예 1과 동일한 과정을 실시하여 리튬이차전지를 제조하였다.

[0178] 비교예 6

[0179] 첨가제로서 비닐에틸렌 카보네이트(VEC) 1 중량%를 단독으로 사용한 것을 제외하고, 상기 실시예 1과 동일한 과

정을 실시하여 리튬이차전지를 제조하였다.

비교예 7

첨가제로서 상기 화학식 3-1로 표시되는 이소시아네이트계 화합물 1.5 중량% 및 플루오로에틸렌카보네이트(FEC) 1 중량%를 사용한 것을 제외하고, 상기 실시예 1과 동일한 과정을 실시하여 리튬이차전지를 제조하였다.

비교예 8

첨가제로서 상기 화학식 3-1로 표시되는 이소시아네이트계 화합물 1.5 중량% 및 비닐렌 카보네이트(VC) 1 중량%를 사용한 것을 제외하고, 상기 실시예 1과 동일한 과정을 실시하여 리튬이차전지를 제조하였다.

비교예 9

첨가제로서 상기 화학식 3-1로 표시되는 이소시아네이트계 화합물 1.5 중량% 및 비닐에틸렌 카보네이트(VEC) 1 중량%를 사용한 것을 제외하고, 상기 실시예 1과 동일한 과정을 실시하여 리튬이차전지를 제조하였다.

참고예 1

첨가제로서 상기 화학식 3-1로 표시되는 이소시아네이트계 화합물 0.5 중량% 및 비닐렌 카보네이트(VC) 7 중량%를 사용한 것을 제외하고, 상기 실시예 1과 동일한 과정을 실시하여 리튬이차전지를 제조하였다.

참고예 2

첨가제로서 상기 화학식 3-1로 표시되는 이소시아네이트계 화합물 0.5 중량% 및 비닐에틸렌 카보네이트(VEC) 7 중량%를 사용한 것을 제외하고, 상기 실시예 1과 동일한 과정을 실시하여 리튬이차전지를 제조하였다.

평가예 1: 상온(25℃) 초기 직류저항(DC-IR) 및 고온 저장후 직류저항 증가율 평가

실시예 1 내지 6 및 비교예 1 내지 6에서 제작된 리튬이차전지를 25℃에서 1C/10초 방전(SOC 100) 조건 하에서 테스트하고 60℃의 오븐에 고온 보관하기 전의 리튬이차전지에 대하여 $\Delta V / \Delta I$ (전압의 변화/전류의 변화) 값으로 초기 직류저항(DCIR)을 측정하였다. 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다. 그리고 초기 직류저항(DCIR)을 측정한 후 고온(60℃)에서 60일간 보관한 후 저항을 측정하여, 직류저항 변화율(%)을 하기 식 1에 따라 계산하였다.

<식 1>

직류저항변화율 = $[(DCIR(60d.) - DCIR(0d.)) / DCIR(0d.)] \times 100\%$

식 1중, DCIR(60d.)은 60일후 DCIR을 나타내며, DCIR(0d.)는 보관 직전의 DCIR을 나타낸다.

초기 직류저항, 고온 저장후 직류저항 및 저항변화율 측정 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

평가예 2: 급속충전수명 저항 증가율 평가

실시예 1 내지 6 및 비교예 1 내지 6에서 제작된 리튬이차전지를 25℃에서 전류단계를 3단계로 변화시켜 15분동안 SOC(state of charge) 80%까지 충전하고 정상 방전을 진행하여 급속충전수명 용량 감소율 및 저항 증가율을 측정하고, 그 결과를 하기 표 1에 함께 나타내었다.

평가예 3: 상온(25℃) 수명 특성 및 저항증가율 평가

실시예 1 내지 6 및 비교예 1 내지 6에서 제작된 리튬 이차전지를 25℃에서 0.5C rate의 전류로 전압이 4.2V에 이를 때까지 정전류 충전하고, 이어서 정전압 모드에서 4.2V를 유지하면서 0.05C rate의 전류에서 컷오프(cut-off)하였다. 이어서, 방전시에 전압이 3V에 이를 때까지 0.5C rate의 정전류로 방전하였다

이러한 충방전 사이클을 120회 반복하였다.

상기 모든 충방전 사이클에서 하나의 충전/방전 사이클 후 10분간의 정지 시간을 두었다.

상온에서의 수명 특성을 120th 사이클에서의 용량유지율로 평가하고, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다. 120th 사이클에서의 용량유지율은 하기 식 2로 정의된다.

<식 2>

[0204] 용량 유지율=[120th 사이클에서의 0.2C 방전용량/1st 사이클에서의 0.2C 방전용량]×100

[0205] 또한, 상온에서 120th 충방전 사이클 후 저항증가율을 평가하고, 그 결과를 하기 표 1에 함께 나타내었다.

[0206] 평가예 4: 고온(45℃) 수명 특성 및 저항증가율 평가

[0207] 실시예 1 내지 6 및 비교예 1 내지 6에서 제작된 리튬 이차전지를 45℃에서 충방전을 실시한 것을 제외하고, 상기 평가예 4와 동일한 과정으로 충방전을 실시하고, 고온에서의 수명 특성 및 저항증가율을 평가하고, 그 결과를 하기 표 1에 함께 나타내었다.

[0208] 평가예 5: -30℃ 사용시간 평가

[0209] 실시예 1 내지 6 및 비교예 1 내지 5에서 제작된 리튬 이차전지를 상온에서 -30℃에서 SOC 100%까지 충전 한 후 오븐온도를 -30℃까지 감소시키고 4시간 대기 한 후 0.5C로 2.7V까지 도달하는 시간을 측정하고, 그 결과를 하기 표 1에 함께 나타내었다.

【표 1】

구분	첨가제 (wt%)		초기 직류저항 (mΩ)	25℃ 상온수명 (120회) 저항증가율 (%)	45℃ 수명 (120회) 저항증가율 (%)	60℃ 저장 저항증가율 (%)	15min 급속충전수명 저항 증가율	-30℃ 사용 시간(sec)	45℃ 수명 (120회) 용량 유지율 (%)
	이소시아네이트계 첨가제	카보네이트계 첨가제							
비교예 1	-	-	21.4	11	19	20	14	14	92
비교예 2	화학적 2-1 0.5wt%	-	21.3	9	17	18	9	14	92
비교예 3	화학적 3-1 0.5wt%		21.3	9	14	16	11	14	92
비교예 4	-	FEC 1wt%	21.5	11	17	22	15	9	92
비교예 5	-	VC 1wt%	22.1	12	18	21	15	8	92
비교예 6	-	VEC 1wt%	23.0	12	19	20	25	6	92
실시예 1	화학적 2-1 0.5wt%	FEC 1wt%	21.3	9	18	17	11	17	94
실시예 2	화학적 2-1 0.5wt%	VC 1wt%	21.4	8	17	17	10	17	95
실시예 3	화학적 2-1 0.5wt%	VEC 1wt%	21.4	10	17	18	13	14	93
실시예 4	화학적 3-1 0.5wt%	FEC 1wt%	21.3	8	17	15	11	15	93
실시예 5	화학적 3-1 0.5wt%	VC 1wt%	21.3	8	14	15	12	15	93
실시예 6	화학적 3-1 0.5wt%	VEC 1wt%	21.3	9	15	16	12	14	92

[0210]

[0211] 상기 표 1에 나타난 바와 같이, 실시예 1 내지 6의 리튬이차전지는 이소시아네이트계 첨가제 및 카보네이트계 첨가제의 조합을 포함한 전해질을 사용함으로써 어느 하나만 포함한 비교예와 비교하여 상온 및 고온에서의 수명특성 개선 및 저항증가율도 감소시키고, 급속충전 저항 및 고온저장 저항 특성도 향상시키는 것을 알 수 있다. 이에 따라, 실시예 1 내지 6의 리튬이차전지는 비교예에 비하여 장기 내구성 및 수명 특성이 향상될 수 있음을 알 수 있다.

[0212] 평가예 6: 첨가제의 함량 범위에 따른 성능 평가

[0213] 이소시아네이트계 첨가제 및 카보네이트계 첨가제의 조합비율에 따른 효과를 확인하기 위하여, 하기 표 2와 같이 첨가제의 함량을 조절하고 상기 실시예 1과 동일한 과정을 실시하여 리튬이차전지를 제조하였다.

[0214] 제조된 리튬이차전지에 대해 상기 평가예 1 내지 5와 같이 성능을 평가한 후, 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

【표 2】

구분	첨가제 (wt%)		초기 직류저항 (mΩ)	25℃ 상온수명 (120회) 저항증가율 (%)	45℃ 수명 (120회) 저항증가율 (%)	60℃ 저장 저항증가율 (%)	15min 급속충전수명 저항 증가율	-30℃ 사용 시간(sec)	45℃ 수명 (120회) 용량 유지율
	이소시아네이트 계 첨가제	카보네이트 계 첨가제							
비교예 7	화합식 3-1 1.5wt%	FEC 1wt%	16.4	12	19	29	15	8	87
비교예 8	화합식 3-1 1.5wt%	VC 1wt%	16.5	13	18	41	16	6	91
비교예 9	화합식 3-1 1.5wt%	VEC 1wt%	17	13	19	44	26	6	92
참고예 1	화합식 3-1 0.5wt%	VC 7wt%	31.0	8	19	26	13	2	92
참고예 2	화합식 3-1 0.5wt%	VEC 7wt%	37.9	8	17	23	21	0	92

[0215]

[0216] 상기 표 2에서 보는 바와 같이 이소시아네이트계 첨가제 및 카보네이트계 첨가제의 조합비율이 본원 실시범위를

벗어나는 경우, 평가된 성능 중 하나 이상은 적절하지 않게 나타난 것을 알 수 있다.

[0217] 이상에서는 도면 및 실시예를 참조하여 일구현예가 설명되었으나, 이는 예시적인 것에 불과하며, 당해 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이로부터 다양한 변형 및 균등한 타 구현예가 가능하다는 점을 이해할 수 있을 것이다. 따라서, 본 발명의 보호범위는 첨부된 특허청구범위에 의해서 정해져야 할 것이다.

부호의 설명

[0218] 1: 리튬 이차전지 2: 음극
3: 양극 4: 세퍼레이터
5: 전지케이스 6: 캡 어셈블리

도면

도면1

