



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0136747
(43) 공개일자 2022년10월11일

- | | |
|---|--|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 10/0567 (2010.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 10/0569 (2010.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
H01M 10/0567 (2013.01)
H01M 10/052 (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2021-0042802</p> <p>(22) 출원일자 2021년04월01일
심사청구일자 없음</p> | <p>(71) 출원인
현대자동차주식회사
서울특별시 서초구 현릉로 12 (양재동)
기아 주식회사
서울특별시 서초구 현릉로 12 (양재동)
울산과학기술원
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50</p> <p>(72) 발명자
진우영
부산광역시 수영구 광서로 54, 103동 608호 (상아아파트)
이준기
경기도 수원시 팔달구 덕영대로697번길 47, 305동 1704호 (화서3단지주공아파트)
(뒷면에 계속)</p> <p>(74) 대리인
특허법인 신세기</p> |
|---|--|

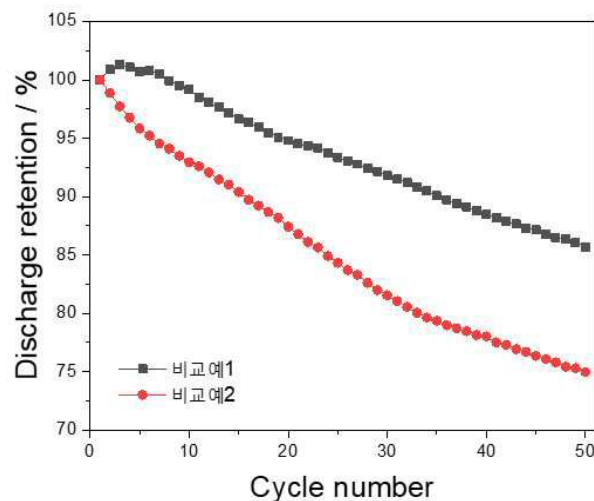
전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 발명의 명칭 리튬이차전지용 전해액 및 이를 포함하는 리튬이차전지

(57) 요약

리튬이차전지의 전기화학적 특성을 증대할 수 있는 첨가제가 소개된다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 10/0569 (2013.01)

H01M 2300/004 (2013.01)

(72) 발명자

여열매

경기도 화성시 남양읍 남양로621번길 38, 101동 305호 (현대아파트)

오승민

인천광역시 연수구 신송로118번길 6, 113동 203호 (송도풍림아이원1단지아파트)

이윤성

경기도 수원시 권선구 동수원로145번길 23, 413동 1103호 (수원아이파크시티4단지)

이지은

경기도 화성시 남양읍 시청로102번길 11, 206동 304호 (현대자동차아파트)

이상훈

경기도 파주시 조리읍 능안로 37, 106동 704호 (한라아파트)

김교은

충청북도 청주시 흥덕구 오송읍 만수길 31-5, 301호

박상목

경기도 광주시 발말길 70-5, 318동 101호 (모개미마을 3차)

반성호

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

문현규

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

남희범

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

마현수

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

최남순

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

명세서

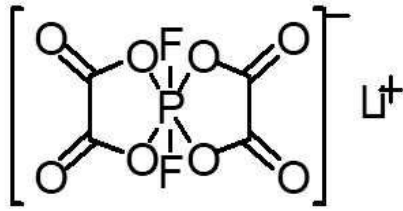
청구범위

청구항 1

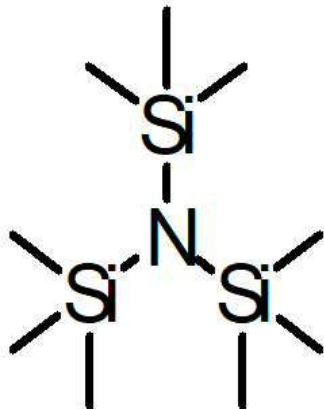
전해질염 및 유기용매를 포함하는 리튬이차전지용 전해액으로서,

전해액은 하기 화학식 1로 나타내는 LiDFBP를 포함하며, 하기 화학식 2로 나타내는 화합물을 첨가제로 더 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지용 전해액:

[화학식 1]



[화학식 2]



청구항 2

청구항 1에 있어서,

화학식 2로 나타내는 화합물은 전해액 전체 중량을 기준으로 0.1 ~ 10 wt%로 포함되는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지용 전해액.

청구항 3

청구항 1에 있어서,

화학식 1로 나타내는 LiDFBP는 전해액 전체 중량을 기준으로 0.1 ~ 10 wt%로 포함되는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지용 전해액.

청구항 4

청구항 1에 있어서,

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

전지용 전해액.

청구항 5

청구항 1에 있어서,

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

청구항 6

청구항 1에 있어서,

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

청구항 7

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

발명의 설명

기술 분야

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

배경 기술

[0003] 전지는 화학에너지를 전기에너지로 전환하거나, 전기에너지를 화학에너지로 전환할 수 있는 에너지 저장원이다. 전지는 재사용이 불가능한 일차전지와 재사용이 가능한 이차전지로 나눌 수 있다. 이차전지는 재사용이 가능하다는 점에서 한번 사용하고 버려지는 일차전지에 비해 친환경적이라는 장점이 있다.

[0004] 최근 환경문제가 대두되면서 대기오염이 적거나 발생하지 않는 HEV(Hybride Electric Vehicle), EV(Electric Vehicle)에 대한 수요가 증가하고 있다. 특히 EV는 내연기관이 완전히 제거된 차량으로 앞으로 세계가 나아가야 할 방향을 제시한다.

[0005] EV가 상용화되기 위해서는 EV에 탑재되는 배터리가 가지는 문제점을 해결해야한다. EV에 탑재되는 배터리는 한 번의 충전으로 500Km 이상의 주행이 가능해야하며, 고성능의 모터를 사용하기 위해 출력이 일정 수준 이상되어야 하고, 고속으로 충전할 수 있어야 한다.

[0006] 이에 따라 리튬이온배터리는 높은 이론용량과 4V 이상의 기전력을 갖출 수 있으며, 고속충방전이 가능하다.

[0007] 리튬이차전지는 크게 양극, 음극, 전해질, 분리막으로 구성된다. 양극과 음극에서는 리튬이온의 인터칼레이션과 디인터칼레이션이 반복되면서 에너지를 발생시키며, 전해질은 리튬이온이 이동하는 통로가 되고, 분리막은 양극과 음극이 만나전지 내 쇼트가 일어나는 것을 방지하는 역할을 수행한다.

[0008] 특히 양극은 전지의 용량과 밀접한 관련이 있으며, 음극은 고속충방전 등과 같은 전지의 성능과 밀접한 관련이 있다.

[0009] 전해질은 용매, 첨가제 및 리튬염으로 구성된다. 용매는 리튬이온이 양극과 음극을 오가도록 도와주는 이동 통로가 된다. 전지의 성능이 우수하려면 양극과 음극 사이에서 빠르게 리튬이온이 전달되어야 한다. 따라서 우수한 전지 성능을 얻기 위해서 최적의 전해질을 선택하는 것은 매우 중요한 문제이다.

[0010] 특히, 전지의 생산 과정에서 진행되는 화성 공정에서 음극에는 SEI(Solid Electrolyte Interphase)라고 불리는 얇은 막이 형성된다. SEI는 리튬이온은 통과할 수 있으나 전자는 통과할 수 없는 막으로, 전자가 SEI를 통과하여 부수적인 반응을 유도해 전지 성능이 저하되는 것을 막는다. 또한, 전해질과 음극이 직접 반응하는 것을 억제하고, 음극이 떨어져나가는 것을 억제한다.

[0011] 전해질의 첨가제는 전해질의 중량 대비 0.1~10% 미량 첨가되는 물질이다. 미량 첨가됨에도 불구하고 전지의 성능과 안정성은 첨가제에 의해 아주 큰 영향을 받는다. 특히 첨가제는 음극표면의 SEI 형성을 유도하고 SEI 두께를 조절하는 역할을 수행한다. 또한, 첨가제는 전지가 과충전 되는 것을 방지할 수 있으며, 전해질 내부에서 리튬이온의 전도성을 높일 수 있다.

[0012] 또한, 실리콘(Si)은 높은 이론 용량으로 음극활물질로 주목을 받고 있으나, 실리콘계 음극활물질의 리튬의 삽입과 탈리의 반복시 소재의 수축과 팽창의 반복에 의하여 음극활물질의 구조가 불안정해지며, 리튬과 반응하여 비가역 용량이 증가하는 등 여러 문제로 상용화되기 어려워, 실리콘계 음극활물질에 적합한 첨가제의 개발도 주요한 과제 중 하나이다.

[0014] 위와 같은 이유로 당 업계에서는 전해질에 포함되는 첨가제에 대한 연구와 개발이 활발하게 이루어지고 있는 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0016] (특허문헌 0001) KR 10-1264435 B

발명의 내용

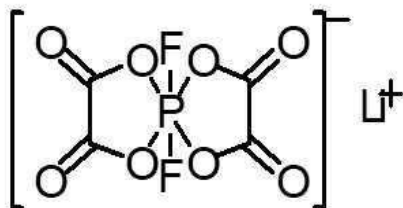
해결하려는 과제

[0017] 본 발명은 이러한 문제점을 해결하기 위하여 제안된 것으로, 리튬이차전지의 전해액에 첨가됨으로써 리튬이차전지의 전기화학적 특성을 개선할 수 있는 전해액 첨가제를 제공하고자 함이다.

과제의 해결 수단

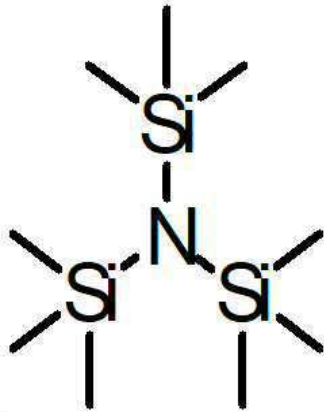
[0019] 상기의 목적을 달성하기 위한 본 발명에 따른 리튬이차전지용 전해액은 전해질염 및 유기용매를 포함하며, 전해액은 하기 화학식 1로 나타내는 LiDFBP를 포함하고, 하기 화학식 2로 나타내는 화합물을 첨가제로 더 포함한다.

[0020] [화학식 1]



[0021]

[0022] [화학식 2]



[0023]

[0024] 화학식 2로 나타내는 화합물은 전해액 전체 중량을 기준으로 0.1 ~ 10 wt%로 포함할 수 있다.

[0025] 화학식 1로 나타내는 LiDFBP는 전해액 전체 중량을 기준으로 0.1 ~ 10 wt%로 포함할 수 있다.

[0026] 전해질염은 LiPF_6 , LiBF_4 , LiClO_4 , LiCl , LiBr , LiI , $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$, LiCF_3SO_3 , $\text{LiCF}_3\text{OCOC}_2$, $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{OC}$, LiAsF_6 , LiSbF_6 , LiAlCl_4 , LiCH_3SO_3 , LiCF_3SO_3 , $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{OC}_2\text{F}_5)_2$, $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$, $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$, $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$, 및 $\text{Li}(\text{SO}_2\text{F})_2\text{N}$ (LiFSI) 로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상이 혼합될 수 있다.

[0027] 전해질염은 0.5M 내지 1.0M의 농도로 포함될 수 있다.

[0028] 유기용매는 카보네이트계 용매, 에스테르계 용매, 에테르계 용매, 케톤계 용매로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상이 혼합될 수 있다.

[0029] 리튬이차전지는 양극, 음극, 양극과 음극 사이에 개재된 분리막 및 청구항 1의 전해액을 포함할 수 있다.

발명의 효과

[0031] 본 발명의 첨가제가 포함된 리튬이차전지는 전해액에 포함된 Tris(trimethylsilyl)amine에 의해 HF가 SEI를 파괴하는 것을 방지할 수 있어 전지의 전기화학적 성능이 우수하다. 특히, LiDFBP와 함께 사용되면 전지의 우수한 수명과 고속의 율속에서 좋은 특성을 보여준다.

도면의 간단한 설명

[0033] 도 1 내지 5는 실험에 따른 결과 그래프.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0034] 이하에서는 본 발명에 대해 상세히 설명한다.

[0036] 리튬이차전지는 방전시 열이 발생하여 사용할수록 온도가 높아진다. 리튬이차전지의 가장 최적의 온도는 15℃ ~ 40℃의 범위이다. 이 범위를 벗어나 전지가 사용되는 경우 전지의 성능이 감소하게 된다.

[0037] 구체적으로는 낮은 온도에서 전지가 사용될 경우 화학물질들의 활성도가 감소하여 전지 내부 저항이 증가해 전압이 급격하게 강하하며, 방전용량도 급격하게 감소하는 양상을 보이고, 높은 온도에서 전지가 사용될 경우 화학물질들의 활성도가 증가해 100% 이상의 방전이 이루어지고, 이에 따라 부가적인 화학적 반응을 일으켜 전지의 성능이 떨어지고 감소하게 된다.

[0038] 특히, 우리나라는 사계절을 가지기 때문에 -40℃~60℃ 에서도 안정적인 성능을 가지는 배터리가 구비되어야 EV가 문제 없이 작동할 수 있다.

[0039] 그리하여 극한조건에서 배터리를 시험하게 되는데, 특히 배터리 자체가 고온에서 사용되어도 열화되지 않고 수명특성을 유지할 수 있는 고온수명특성이 중요한 시험항목이 된다.

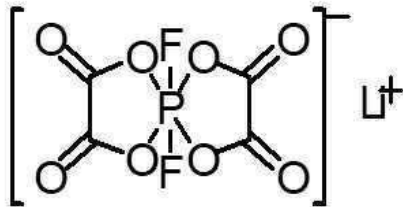
[0040] 또한, HEV, EV는 스마트폰, 노트북에 비해 상대적으로 높은 출력을 요구하므로 1 C-rate 이상의 율속에서 얼마만큼의 방전용량을 가지는지도 중요한 시험항목이 된다.

[0042] 한편, 리튬이차전지 내부에서는 복잡하고도 많은 화학반응이 일어난다. 이러한 화학반응들 중에서 전지를 열화시키는 반응을 최대한 억제해야 전지의 전기화학적 특성을 유지할 수 있다. 특히 문제가 되는 것은 HF이다. HF는 리튬염인 LiPF_6 와 전해액 내 미량의 수분이 반응하여 생성되는데, HF는 초기 화성단계에서 음극에 형성된 SEI를 파괴할 수 있고, 양극에서는 활물질과 반응하여 활물질의 금속이온을 용출시킨다.

[0043] 그러므로 리튬이차전지에서는 전해액 내부에 생성될 수 있는 HF를 제거하는 HF-scavenger가 필요하다.

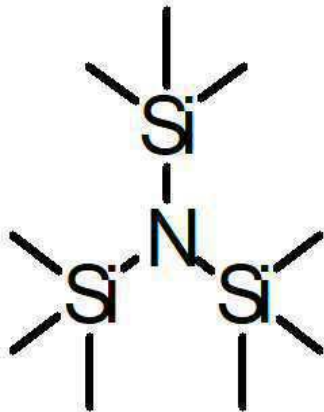
[0045] 상기의 목적을 달성하기 위한 본 발명에 따른 리튬이차전지용 전해액은 전해질염 및 유기용매를 포함하며, 전해액은 하기 화학식 1로 나타내는 LiDFBP를 포함하고, 하기 화학식 2로 나타내는 화합물을 첨가제로 더 포함한다.

[0046] [화학식 1]



[0047]

[0048] [화학식 2]



[0049]

[0051] 상기 화학식 2의 물질은 Tris(trimethylsilyl)amine로 명명할 수 있는 화합물이다. 상기 물질은 리튬이차전지의 내부에서 HF와 반응하여 HF를 제거할 수 있다.

[0053] 이하에서는, 상기 첨가제를 활용한 리튬이차전지를 제조하여 전기화학적 특성에 대해 실험한 결과를 설명한다.

[0055] 본 발명의 리튬이차전지는 양극, 음극, 양극과 음극 사이에 개재된 분리막 및 전해액을 포함한다.

[0056] 양극은 Ni, Co 및 Mn으로 이루어진 NCM계 양극활물질을 포함하여 이루어지고, 특히 본 실시예에서는 NCM811을 사용하였다. 양극활물질은 LiCoO_2 , LiMnO_2 , LiNiO_2 , $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$, $\text{LiMn}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_4$ (M은 Al, Li 또는 전이 금속), LiFePO_4 등이 사용될 수 있고, 그 외 리튬이차전지에 사용될 수 있는 양극활물질이 모두 사용될 수 있

다.

[0057] 양극은 도전재와 바인더를 더 포함하여 이루어질 수 있다.

[0058] 도전재는 전극에 도전성을 부여하기 위해 사용되는 것으로서, 구성되는 전지에 있어서, 화학변화를 야기하지 않고 전자 전도성 재료이면 어떠한 것도 사용이 가능하다. 그 예로 천연 흑연, 인조 흑연, 카본 블랙, 아세틸렌블랙, 케첸블랙, 탄소섬유, 구리, 니켈, 알루미늄, 은 등의 금속 분말, 금속 섬유 등을 사용할 수 있고, 또한 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 재료를 1종 또는 1종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.

[0059] 바인더는 활물질의 입자들을 서로 잘 부착시키거나 전류 집전체에 잘 부착시키는 역할을 하는데, 이는 전극을 기계적으로 안정화시키기 위함이다. 즉, 리튬이온의 삽입과 탈리가 반복적으로 일어나는 과정에서 활물질을 안정적으로 고정하여 활물질과 도전재 사이 결합이 느슨해지는 것을 막는 것이다. 바인더는 폴리비닐알콜, 카르복시메틸셀룰로즈, 히드록시프로필셀룰로즈, 디아세틸셀룰로즈, 폴리비닐클로라이드, 카르복실화된 폴리비닐클로라이드, 폴리비닐플루오라이드, 에틸렌 옥사이드를 포함하는 폴리머, 폴리비닐피롤리돈, 폴리우레탄, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 스티렌부타디엔 러버, 아크릴레이티드 스티렌부타디엔 러버, 에폭시 수지, 나일론 등을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0061] 음극은 탄소(C)계 또는 실리콘(Si)계 음극활물질 중 어느 하나 이상을 포함하며, 탄소계 음극활물질은 인조흑연, 천연흑연, 흑연화탄소 섬유, 흑연화 메조카본 마이크로비드, 플러렌(fullerene) 및 비정질탄소로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 물질을 사용할 수 있고, 실리콘계 음극활물질은 SiO_x , 실리콘 탄소 복합체 중 어느 하나의 물질을 사용할 수 있다. 특히 본 실시예에서는 그래파이트(Graphite) 음극활물질을 사용하였다.

[0062] 음극은 양극과 마찬가지로 바인더와 도전재를 더 포함할 수 있다.

[0063] 전해액은 유기용매와 첨가제로 이루어져있다.

[0064] 유기용매는 카보네이트계 용매, 에스테르계 용매, 에테르계 용매 또는 케톤계 용매로 이루어진 군에서 선택되는 1종 또는 2종 이상이 혼합된 것일 수 있다.

[0065] 이때 카보네이트계 용매는 디메틸 카보네이트(DMC), 디에틸 카보네이트(DEC), 디프로필 카보네이트(DPC), 메틸프로필 카보네이트(MPC), 에틸프로필 카보네이트(EPC), 에틸메틸 카보네이트(EMC), 에틸렌 카보네이트(EC), 프로필렌 카보네이트(PC), 부틸렌 카보네이트(BC), 플루오로에틸렌 카보네이트(FEC), 비닐렌 카보네이트(VC) 등이 사용될 수 있다. 그리고, 에스테르계 용매로는 γ -부티로락톤(GBL), n-메틸 아세테이트, n-에틸 아세테이트, n-프로필 아세테이트 등이 사용될 수 있으며, 에테르계 용매로는 디부틸 에테르 등이 사용될 수 있으나 이들에 한정되는 것은 아니다.

[0066] 용매는 방향족 탄화수소계 유기 용매를 더 포함할 수 있다. 방향족 탄화수소계 유기 용매의 구체적인 예로는 벤젠, 플루오로벤젠, 브로모벤젠, 클로로벤젠, 사이클로헥실벤젠, 이소프로필벤젠, n-부틸벤젠, 옥틸벤젠, 톨루엔, 자일렌, 메시틸렌 등이 사용될 수 있으며, 단독 또는 혼합하여 사용될 수 있다.

[0068] 분리막은 양극 및 음극 사이의 단락을 방지하고 리튬 이온의 이동통로를 제공한다. 이러한 분리막은 폴리프로필렌, 폴리에틸렌, 폴리에틸렌/폴리프로필렌, 폴리에틸렌/폴리프로필렌/폴리에틸렌, 폴리프로필렌/폴리에틸렌/폴리프로필렌 등의 폴리올레핀계 고분자막 또는 이들의 다중막, 미세다공성 필름, 직포 및 부직포와 같은 공지된 것이 사용될 수 있다. 또한 다공성의 폴리올레핀 필름에 안정성이 우수한 수지가 코팅된 필름이 사용될 수도 있다.

[0070] 비교예 및 실시예에 해당하는 전지의 제조 및 실험

[0072] <양극의 제조>

[0073] 양극의 제조를 위해 PVdF를 NMP에 용해시켜 바인더 용액을 제조하였다.

- [0074] 양극활물질과 도전재로 사용되는 케첸블랙을 바인더 용액에 혼합하여 슬러리를 제조하고, 슬러리를 알루미늄 포일의 양면에 도포한 후 건조하였다.
- [0075] 그 뒤 압연 공정과 건조 공정을 거치고, 알루미늄 전극을 초음파 용접하여 양극을 제조하였다. 압연 공정에서 두께는 120-150 μm 가 되도록 조절하였다.
- [0076] 이 때, 양극활물질로 Ni, Co, Mn을 8:1:1로 혼합한 소재인 $\text{Li}_{1+x}[\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}]\text{O}_2$ ($-0.5 < x < 0$) 를 사용하였다.
- [0078] <음극의 제조>
- [0079] 음극의 제조를 위해 제조한 바인더 용액과 음극활물질을 혼합하여 슬러리를 제조하고, 슬러리를 알루미늄 포일의 양면에 도포한 후 건조하였다.
- [0080] 그 뒤 압연 공정과 건조 공정을 거치고, 니켈 전극을 초음파 용접하여 음극을 제조하였다. 압연 공정에서 두께는 120-150 μm 가 되도록 조절하였다.
- [0081] 이 때, 음극활물질로 그래파이트를 사용하였다.
- [0083] <전해액의 제조>
- [0084] 유기용매로 EC(ethylene carbonate), EMC(ethylmethyl carbonate), EME(1-ethoxy-2-methoxyethane)를 25:45:30 부피비로 혼합한 것을 사용하였으며, 리튬염으로는 0.5M LiPF_6 , 0.5M LiFSI 를 용매에 용해하여 전해액을 주입하였다. 또한, 각 실시예에 따라 유기용매에 첨가제인 LiDFBP 와 $\text{Tris(methyl)silylamine}$ 의 비율을 상이하게 하여 첨가하였다.
- [0086] <코인셀의 제조>
- [0087] 양극과 음극 사이에 분리막을 개재한 후, 이를 권취하여 젤리롤을 제조하였다. 제조된 젤리롤과 전해액을 이용하여 코인셀을 제조하였다.
- [0089] <비교예 1>
- [0090] 상기 전해액에 EME 대신 DEC를 사용하였으며, LiDFBP 와 $\text{Tris(methyl)silylamine}$ 첨가제가 포함되지 않은 전지이다.
- [0092] <비교예 2>
- [0093] 상기 전해액을 사용하며, LiDFBP (이하, 첨가제 1)와 $\text{Tris(methyl)silylamine}$ (이하, 첨가제 2) 첨가제가 포함되지 않은 전지이다.
- [0095] <비교예 1>과 <비교예 2>에서는 제조된 전지들의 50사이클 후 고온수명을 평가하기 위한 실험을 수행하였다. 방전종지전압과 충전종지전압을 각각 2.5V, 4.2V로 하였으며, C-rate는 1.0C로 하여 측정하였다. 실험 온도는 45 $^{\circ}\text{C}$ 이다.
- [0096] 실험결과는 아래 표 1과 같으며, 이에 대한 그래프를 도 1에 나타내었다.

표 1

	용매조성				고온수명(%)
	EC	EMC	DEC	EME	
비교예 1	25	45	30	-	85.7

비교예 2	25	45	-	30	74.9
-------	----	----	---	----	------

[0100] 위와 같은 실험결과에 따르면, 50 사이클의 충방전을 반복한 결과, EME를 사용한 경우가 DEC를 사용한 경우보다 고온수명이 떨어지는 것으로 나타났다. 그러나, EME를 사용하는 경우, EME의 낮은 점도 때문에 전해질내에서의 이온 이동도는 DEC를 사용하는 경우보다 뛰어나다. <비교예 3>과 <비교예 4>는 이를 보여주는 실험이다.

[0102] <비교예 3>

[0103] 비교예 1과 같은 조성의 전지이다.

[0105] <비교예 4>

[0106] 비교예 2와 같은 조성의 전지이다.

[0108] <비교예 3>과 <비교예 4>에서는 제조된 전지들의 율별특성을 평가하기 위한 실험을 수행하였다. 방전종지전압과 충전종지전압을 각각 2.5V, 4.2V로 하였으며, 실험 온도는 25℃이다.

[0109] 실험결과는 아래의 표 2와 같으며, 이에 대한 그래프를 도 2에 나타내었다.

표 2

	용매조성				율별특성(%)		
	EC	EMC	DEC	EME	1C	2C	3C
비교예 3	25	45	30	-	93.1	79.2	65.7
비교예 4	25	45	-	30	94.3	86.1	77.5

[0113] 위와 같은 실험결과에 따르면, EME가 사용된 용매가 DEC가 사용된 용매보다 율별특성이 더 뛰어난 것을 알 수 있으며, 특히 2C 이상의 율속에서 그 차이가 더 부각됨을 알 수 있다. 이는 EME는 점도가 DEC보다 낮기 때문에 스톱스 법칙에 의해 용매 내에서 이온의 이동이 더 빠르므로, EME가 사용된 용매가 더 율속 특성이 뛰어난 것임을 알 수 있다. 즉 위의 실험결과를 종합하면, DEC 대신 EME를 사용하면 율별특성이 증가하지만, 고온수명이 좋지 않다는 단점이 있다. 따라서 EME를 사용하면서 고온특성의 개선 여부가 주요한 시험내용이 된다.

[0115] <비교예 5>

[0116] 비교예 2와 같은 조성의 전지이다.

[0118] <실시예 4>

[0119] 비교예 2의 조성에 첨가제2가 0.2 wt% 포함된 전지이다.

[0121] <실시예 5>

[0122] 비교예 2의 조성에 첨가제2가 0.5 wt% 포함된 전지이다.

[0124] <실시예 6>

[0125] 비교예 2의 조성에 첨가제2가 0.7 wt% 포함된 전지이다.

[0127] <비교예 5>, <실시예 4>, <실시예 5>, <실시예 6>에서 제조된 전지들의 50사이클 후 고온수명을 평가하기 위한 실험을 수행하였다. 방전종지전압과 충전종지전압을 각각 2.5V, 4.2V로 하였으며, C-rate는 0.5C로 하여 측정하였다. 실험 온도는 45℃이다.

[0128] 실험결과는 아래 표 3과 같으며, 이에 대한 그래프를 도 3에 나타내었다.

표 3

	용매				첨가제		고온수명(%)
	EC	EMC	DEC	EME	첨가제 1	첨가제 2	
비교예 5	25	45	-	30	-	-	94.3
실시예 4	25	45	-	30	-	0.2	94.2
실시예 5	25	45	-	30	-	0.5	94.6
실시예 6	25	45	-	30	-	0.7	93.8

[0130] 상기 실험 결과에 따르면, EME를 사용하는 경우, 첨가제 2가 0.5 wt% 사용하면 비교예 5보다 고온수명이 소폭상승함을 알 수 있다.

[0132] <실시예 7>

[0133] 실시예 4의 조성에 첨가제1이 0.2 wt% 포함된 전지이다.

[0135] <실시예 8>

[0136] 실시예 5의 조성에 첨가제1이 0.5 wt% 포함된 전지이다.

[0138] <실시예 9>

[0139] 실시예 6의 조성에 첨가제1이 0.7 wt% 포함된 전지이다.

[0141] <실시예 7>, <실시예 8>, <실시예 9>에서 제조된 전지들의 50사이클 후 고온수명을 평가하기 위한 실험을 수행하였다. 방전종지전압과 충전종지전압을 각각 2.5V, 4.2V로 하였으며, C-rate는 0.5C로 하여 측정하였다. 실험 온도는 45℃이다.

[0142] 실험결과는 아래 표 4와 같으며, 이에 대한 그래프를 도 4에 나타내었다.

표 4

	용매				첨가제		고온수명(%)
	EC	EMC	DEC	EME	첨가제 1	첨가제 2	
비교예 5	25	45	-	30	-	-	94.3
실시예 7	25	45	-	30	0.2	0.2	96.3
실시예 8	25	45	-	30	0.5	0.5	96.9
실시예 9	25	45	-	30	0.7	0.7	95.5

[0146] 상기 실험 결과에 따르면, 첨가제 1을 더 포함하는 경우, 첨가제 2만을 포함하는 경우보다 고온수명이 크게 개선되었음을 알 수 있다.

[0148] <실시예 13>

[0149] 비교예 2의 조성에 첨가제 1이 0.5 wt% 포함된 전지이다.

[0151] <실시예 14>

[0152] 비교예 2의 조성에 첨가제2가 0.5 wt% 포함된 전지이다.

[0154] <실시예 15>

[0155] 비교예 2의 조성에 첨가제 1과 첨가제 2가 각각 0.5 wt% 포함된 전지이다.

[0157] <실시예 13>, <실시예 14>, <실시예 15>에서 제조된 전지들의 율별특성을 평가하기 위한 시험을 수행하였다. 방전종지전압과 충전종지전압을 각각 2.5V, 4.2V로 하였으며, C-rate는 0.5C로 하여 측정하였다. 실험 온도는 25℃이다.

[0158] 실험결과는 아래 표 5와 같으며, 이에 대한 그래프를 도 5에 나타내었다.

표 5

	용매조성				첨가제		율별특성(%)		
	EC	EMC	DEC	EME	첨가제1	첨가제2	1C	2C	3C
비교예 4	25	45	-	30	-	-	94.3	86.1	77.5
실시예 13	25	45	-	30	0.5	-	98.6	95.2	91.3
실시예 14	25	45	-	30	-	0.5	98.6	95.0	91.2
실시예 15	25	45	-	30	0.5	0.5	99.0	96.0	93.0

[0162] 상기 실험결과에 따르면, 첨가제 1 와 첨가제 2 중 어느 하나만을 포함하는 전지보다, 첨가제 1과 첨가제 2를 모두 포함하는 전지가 율별특성이 더 뛰어난을 알 수 있다.

[0164] 위 실험결과를 종합하면, 용매에 DEC를 사용하는 경우 EME를 사용하는 경우보다 고온수명이 높으나, EME를 사용하는 경우보다는 율별특성이 좋지 못하다. 따라서 EME를 사용하면서도 첨가제 1과 첨가제 2를 혼합하여 사용하는 경우, 고온수명을 개선할 수 있고, 율별특성 또한 개선된다는 효과가 있음을 알 수 있다.

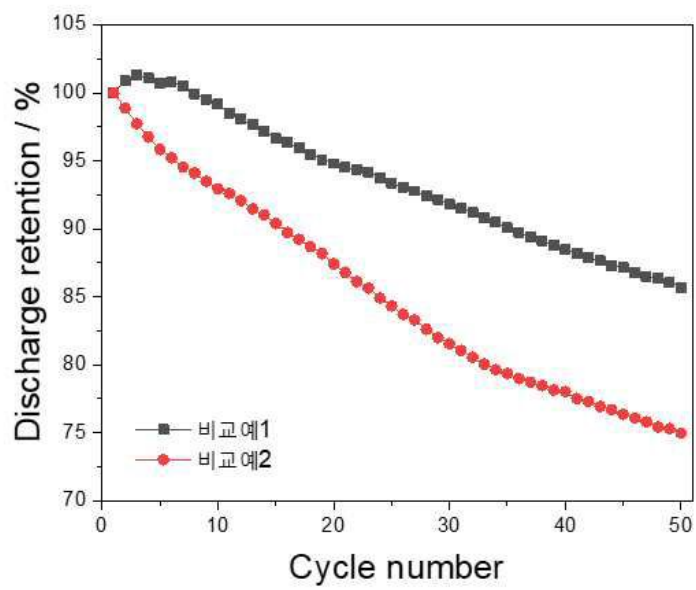
[0165] 첨가제 1 및 2의 화합물의 함량은 각각 전해액 총 중량을 기준으로 0.1 내지 10 wt% 일 수 있으나, 반드시 이러한 범위로 한정되는 것은 아니며 필요에 따라 적절한 양을 사용할 수 있다.

[0166] 또한, 전해질염은 상기 사용될 수 있는 전해질염을 0.5M 내지 1.0M 농도로 포함될 수 있다.

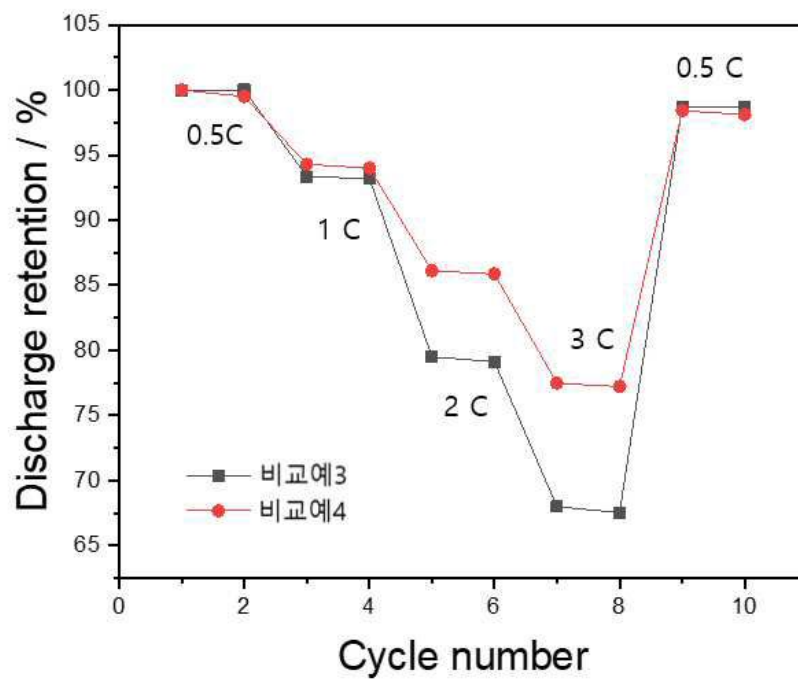
[0168] 본 발명의 특정한 실시예에 관련하여 도시하고 설명하였지만, 이하의 특허청구범위에 의해 제공되는 본 발명의 기술적 사상을 벗어나지 않는 한도 내에서, 본 발명이 다양하게 개량 및 변화될 수 있다는 것은 당 업계에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 자명할 것이다.

도면

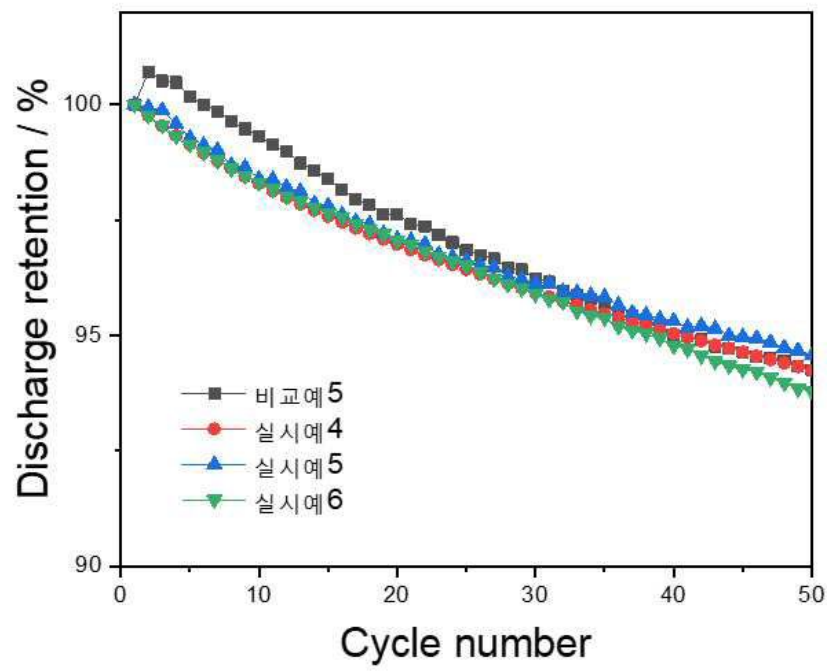
도면1



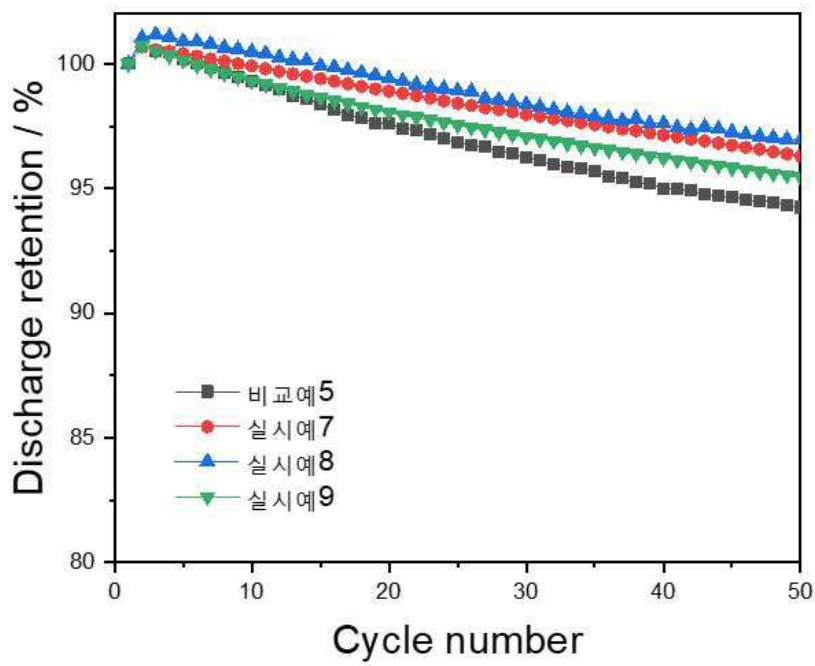
도면2



도면3



도면4



도면5

