



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0073531
(43) 공개일자 2020년06월24일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 10/0569 (2010.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 4/36 (2006.01) H01M 4/38 (2006.01)
H01M 4/525 (2010.01) H01M 4/587 (2010.01)
- (52) CPC특허분류
H01M 10/0569 (2013.01)
H01M 10/052 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2018-0161781
(22) 출원일자 2018년12월14일
심사청구일자 없음
- (71) 출원인
현대자동차주식회사
서울특별시 서초구 현릉로 12 (양재동)
울산과학기술원
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
기아자동차주식회사
서울특별시 서초구 현릉로 12 (양재동)
- (72) 발명자
신교민
경기도 화성시 봉담읍 와우로34번길 11 (봉담아이파크) 107동 2701호
김동희
경기도 수원시 영통구 광교호수로 15 (원천동, 광교더샵) 102동 2201호
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인
특허법인세림

전체 청구항 수 : 총 13 항

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

(57) 요약

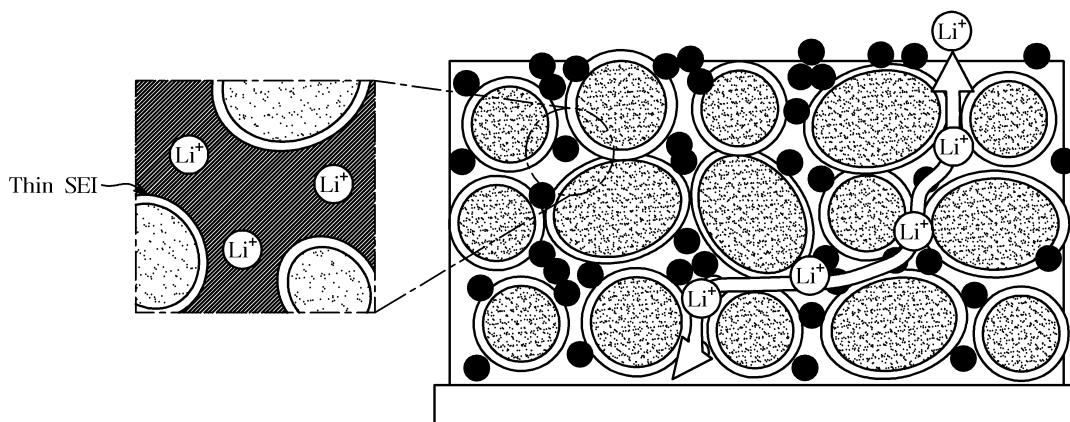
리튬 이차전지용 전해액 및 이를 포함하는 리튬 이차전지가 개시된다. 개시된 리튬 이차전지는 양극; 음극; 양극 및 음극 사이에 위치하는 분리막; 및 전해액;을 포함하고, 전해액은, 리튬염; 및 하기의 화학식 1로 표현되는 과불소화 에테르계 용매, Fluoroethylene carbonate(FEC) 및 Ethylmethyl carbonate(EMC)를 포함하는 용매;를 포함한다.

[화학식 1]

R-O-R'

(여기서, R 또는 R'은 $(CF_xH_y)_n$ 이고, $1 \leq n \leq 6$, $0 \leq x+y \leq 3$, $0 \leq x \leq 3$ 조건을 만족하며, x,y,n은 각각 정수이다.)

대표도 - 도2



(52) CPC특허분류

H01M 4/364 (2013.01)
H01M 4/386 (2013.01)
H01M 4/525 (2013.01)
H01M 4/587 (2013.01)
H01M 2300/0034 (2013.01)
H01M 2300/0037 (2013.01)

(72) 발명자

이상준

경기도 안양시 동안구 평촌대로180번길 28 (평촌동, 향촌롯데아파트) 308동 904호

안승호

경기도 하남시 아리수로 589 (망월동, 미사강변과밀리에) 1509동 1803호

임성훈

경기도 용인시 기흥구 기흥역로58번길 10 (기흥역센트럴푸르지오) 202동 4605호

최남순

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

홍성유

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

김준기

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

김고은

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

김연경

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

명세서

청구범위

청구항 1

양극;

음극;

상기 양극 및 음극 사이에 위치하는 분리막; 및

전해액;을 포함하는 리튬 이차전지에 있어서,

상기 전해액은,

리튬염; 및

하기의 화학식 1로 표현되는 과불소화 에테르계 용매, Fluoroethylene carbonate(FEC) 및 Ethylmethyl carbonate(EMC)를 포함하는 용매;를 포함하는 리튬 이차전지.

[화학식 1]

$R-O-R'$

(여기서, R 또는 R'은 $(CF_xH_y)_n$ 이고, $1 \leq n \leq 6$, $0 \leq x+y \leq 3$, $0 \leq x \leq 3$ 조건을 만족하며, x,y,n은 각각 정수이다.)

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 과불소화 에테르계 용매는

노나플루오로부틸 메틸 에테르, 노나플루오로부틸 에틸 에테르, 노나플루오로부틸-2-플루오로에틸 에테르, 노나플루오로부틸-2,2,2-트리플루오로에틸에테르, 노나플루오로부틸 펜타플루오로에틸에테르, 노나플루오로프로필 에틸 에테르, 노나플루오로프로필 프로필 에테르 및 헵타플루오로프로필 메틸 에테르로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 포함하는 리튬 이차전지.

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 과불소화 에테르계 용매의 함량은 부피%로, 전체 전해액 조성물에 대해 20 내지 50%인 리튬 이차전지.

청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 FEC의 함량은 부피%로, 전체 전해액 조성물에 대해 20% 이하인 리튬 이차전지.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 FEC의 함량과 상기 과불소화 에테르계 용매의 함량의 합은 부피%로, 전체 전해액 조성물에 대해 30 내지 50%인 리튬 이차전지.

청구항 6

제 1항에 있어서,

상기 EMC의 함량은 부피%로, 전체 전해액 조성물에 대해 50 내지 70% 리튬 이차전지.

청구항 7

제 1항에 있어서,

상기 전해액은 Ethylene Carbonate(EC)를 용매로 더 포함하는 리튬 이차전지.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 EC의 함량은 부피%로, 전체 전해액 조성물에 대해 10% 이하인 리튬 이차전지.

청구항 9

제7항에 있어서,

상기 FEC의 함량은 상기 EC의 함량 이상인 리튬 이차전지.

청구항 10

제 1항에 있어서,

상기 전해액의 점도는 5 cP 이하인 리튬 이차전지.

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 리튬염은 LiPF_6 , LiFSi , Li_2F_4 , LiClO_4 , LiCl , LiBr , LiI , $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$, LiCF_3SO_3 , LiCF_3CO_2 , LiAsF_6 , LiSbF_6 , LiAlCl_4 , $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$, $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$, $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$, $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$, $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$, $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$, $\text{Li}(\text{SO}_2\text{F})_2\text{N}$ 및 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ 로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 포함하는 리튬 이차전지.

청구항 12

제1항에 있어서,

양극활물질은 Ni함량이 60%이상 100%미만인 리튬 니켈-망간-코발트 삼성분계 양극활물질 또는 리튬 니켈-망간 복합산화물을 포함하는 리튬 이차전지.

청구항 13

제1항에 있어서,

음극활물질은 실리콘-카본 복합체를 포함하는 리튬 이차전지.

발명의 설명

기술 분야

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

배경 기술

[0002] 일반적으로, 리튬 이차전지는 전기 활성 물질을 수용함으로써 납전지나 니켈/카드뮴전지에 비해 작동 전압이 높고 에너지 밀도가 크다. 이에 따라, 리튬 이차전지는 전기자동차(Electric Vehicle, EV), 하이브리드 전기차(Hybrid Electric Vehicle, HEV)의 에너지 저장수단으로 각광을 받고 있다.

[0003] 전기자동차의 주행거리 향상을 위해 전지 에너지 고밀도화가 가장 중요한 이슈이며, 이를 달성하기 위해서는 사용 되는 양극 및 음극소재의 용량을 높이거나 또는 전지 구동전압이 향상되어야 한다.

[0004] 전지 구동 전압을 높이기 위해서는, 전해액의 산화안전성이 매우 중요한 인자이다. 일반적으로, 비수성 유기 용

매로는 카보네이트, 에스터, 에테르 또는 케톤을 단독 또는 혼합하여 사용하고 있다.

- [0005] 고전압(5V 이하)의 범위에서는 이러한 비수성 유기 용매 전해액이 양극계면에 저항층을 형성하고, 전해액을 고갈시켜 전지의 수명 및 출력을 저하시키는 문제가 있다.
- [0006] 특히, 카보네이트계 유기용매는 가연성 유기물로 고전압 환경에서 분해될 뿐만 아니라, 전극활물질과의 부반응으로 가스가 발생하여 전지 안전성(Safety)이 취약해질 우려가 있다. 인화점(flash point)이 낮고 휘발성이 높기 때문에 전지의 오용조건하에서 온도가 상승할 때 쉽게 불꽃반응을 일으키고 전극물질의 연소반응에 연료(fuel)로 작용하게 된다. 전극물질과 전해액의 이러한 연소반응은 전지온도를 급격하게 상승시켜 열폭주 현상을 일으키게 된다. 이러한 연소반응을 억제하고자 과불소(perfluoro)계 용매를 사용하여 난연성을 부여할 수 있다. 한편, 과불소(perfluoro)계 용매는 난연효과는 매우 우수하나, 일부 염(salt)와 혼용성이 떨어지고 리튬염을 석출시켜 전지 성능을 저하시킨다.
- [0007] 따라서, 내전압성이 우수한 전해액의 개발은 리튬 이차 전지의 에너지 밀도를 향상시키기 위한 핵심요소라 할 수 있다. 특히, 출력/수명 특성을 확보하면서도 고온 고전압 환경에서 사용 가능한 전기자동차 또는 하이브리드 자동차용 중대형 리튬 이차전지의 개발이 필요하다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0008] 개시된 실시예는 고온 고전압 환경에서 사용 가능할 뿐만 아니라 출력 특성이 향상된 리튬 이차전지용 전해액 조성물 및 이를 포함하는 리튬 이차전지를 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

- [0009] 상술한 기술적 과제를 달성하기 위한 기술적 수단으로서, 일 측면에 따른 리튬 이차전지는 양극; 음극; 양극 및 음극 사이에 위치하는 분리막; 및 전해액;을 포함하고, 전해액은, 리튬염; 및 하기의 화학식 1로 표현되는 과불소화 에테르계 용매, Fluoroethylene carbonate(FEC) 및 Ethylmethyl carbonate(EMC)를 포함하는 용매;를 포함한다.
- [0010] [화학식 1]
- [0011] R-O-R'
- [0012] (여기서, R 또는 R'은 $(CF_xH_y)_n$ 이고, $1 \leq n \leq 6$, $0 \leq x+y \leq 3$, $0 \leq x \leq 3$ 조건을 만족하며, x,y,n은 각각 정수이다.)
- [0013] 또한, 상기 과불소화 에테르계 용매는 노나플루오로부틸 메틸 에테르, 노나플루오로부틸 에틸 에테르, 노나플루오로부틸-2-플루오로에틸 에테르, 노나플루오로부틸-2,2,2-트리플루오로에틸에테르, 노나플루오로부틸 펜타플루오로에틸에테르, 노나플루오로프로필 에틸 에테르, 노나플루오로프로필 프로필 에테르 및 헵타플루오로프로필 메틸 에테르로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 포함할 수 있다.
- [0014] 또한, 상기 과불소화 에테르계 용매의 함량은 부피%로, 전체 전해액 조성물에 대해 20 내지 50%일 수 있다.
- [0015] 또한, 상기 FEC의 함량은 부피%로, 전체 전해액 조성물에 대해 20% 이하일 수 있다.
- [0016] 또한, 상기 FEC의 함량과 상기 과불소화 에테르계 용매의 함량의 합은 부피%로, 전체 전해액 조성물에 대해 30 내지 50%일 수 있다.
- [0017] 또한, 상기 EMC의 함량은 부피%로, 전체 전해액 조성물에 대해 50 내지 70%일 수 있다.
- [0018] 또한, 상기 전해액은 Ethylene Carbonate(EC)를 용매로 더 포함할 수 있다.
- [0019] 또한, 상기 EC의 함량은 부피%로, 전체 전해액 조성물에 대해 10% 이하일 수 있다.
- [0020] 또한, 상기 FEC의 함량은 상기 EC의 함량 이상일 수 있다.
- [0021] 또한, 상기 전해액의 점도는 5 cP 이하일 수 있다.
- [0022] 또한, 상기 리튬염은 $LiPF_6$, $LiFSi$, $LiBF_4$, $LiClO_4$, $LiCl$, $LiBr$, LiI , $LiB_{10}Cl_{10}$, $LiCF_3SO_3$, $LiCF_3CO_2$, $LiAsF_6$,

LiSbF_6 , LiAlCl_4 , $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$, $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$, $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$, $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$, $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$, $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$, $\text{Li}(\text{SO}_2\text{F})_2\text{N}$ 및 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ 로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 포함할 수 있다.

[0023] 또한, 양극활물질은 Ni 함량이 60% 이상 100% 미만인 리튬 니켈-망간-코발트 삼성분계 양극활물질 또는 리튬 니켈-망간 복합산화물을 포함할 수 있다.

[0024] 또한, 음극활물질은 실리콘-카본 복합체를 포함할 수 있다.

발명의 효과

[0025] 개시된 실시예에 따른 리튬 이차전지의 전해액은 과불소화 에테르계 화합물을 용매로 도입하여 출력 특성을 향상시키는 물론, 열적 안정성을 확보하여 리튬 이차전지의 안전성(Safety)을 동시에 향상시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0026] 도 1 및 도 2는 리튬 이차전지 내의 리튬 이온의 이동 거동을 도시한 도면이다.

도 3은 일 실시예에 따른 리튬 이차전지용 전해액의 혼용성을 설명하기 위한 사진이다.

도 4는 일 실시예에 따른 리튬 이차전지용 전해액의 난연성을 평가하기 위하여 측정된 자기소화시간 결과를 나타낸 그래프이다.

도 5는 30℃ 에서 일 실시예에 따른 리튬 이차전지의 수명 특성을 나타낸 그래프이다.

도 6은 일 실시예에 따른 리튬 이차전지의 율별 특성을 나타낸 그래프이다.

도 7은 45℃ 에서 본 발명의 다른 일 측면에 따른 리튬 이차전지의 수명 특성을 나타낸 그래프이다.

도 8은 본 발명의 다른 일 측면에 따른 리튬 이차전지의 율별 특성을 나타낸 그래프이다.

도 9는 45℃ 에서 본 발명의 또 다른 일 측면에 따른 리튬 이차전지의 수명 특성을 나타낸 그래프이다.

도 10은 본 발명의 또 다른 일 측면에 따른 리튬 이차전지의 율별 특성을 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0027] 명세서 전체에 걸쳐 동일 참조 부호는 동일 구성요소를 지칭한다. 본 명세서가 실시 예들의 모든 요소들을 설명하는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 일반적인 내용 또는 실시 예들 간에 중복되는 내용은 생략한다.

[0028] 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.

[0029] 단수의 표현은 문맥상 명백하게 예외가 있지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다.

[0030] 이하에서는 본 발명에 따른 실시예를 첨부된 도면 및 표를 참조하여 상세히 설명한다. 먼저 본 발명에 따른 리튬 이차전지용 전해액이 적용되는 리튬 이차전지에 대해 설명한 후, 리튬 이차전지용 전해액에 대해 상세하게 설명하도록 한다.

[0031] 리튬 이차전지는 일반적으로 양극, 음극, 분리막 및 전해액을 포함한다. 리튬 이차전지는 일반적으로 리튬 전이금속 산화물을 양극활물질로 사용하고 흑연계 물질을 음극활물질로 사용하고 있다.

[0032] 전극 구조체를 이루는 양극, 음극 및 분리막은 리튬 이차전지 제조에 통상적으로 사용되던 것들이 모두 사용될 수 있다.

[0033] 전극은 전극활물질 및 바인더를 포함한다. 구체적으로는 전극은 전극 집전체 위에 전극활물질, 바인더 및 용매, 도전제를 혼합한 전극 슬러리를 일정 두께로 도포한 후, 그것을 건조 및 압연하여 형성될 수 있다.

[0034] 음극 제조에 사용되는 음극활물질로는 통상적으로 리튬 이온이 흡장 및 방출될 수 있는 흑연계 등을 사용할 수 있고, 특정 흑연계로 한정하지 않는다. 또한, 음극활물질은 리튬과 합금화가 가능한 금속물질 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 조합으로 이루어질 수 있다.

[0035] 개시된 실시예에 따르면, 음극활물질은 실리콘을 포함할 수 있다. 또한, 흑연-실리콘 복합체를 포함할 수 있다.

실리콘을 포함하는 음극 활물질은, 실리콘 산화물, 실리콘 입자 및 실리콘 합금 입자 등을 포함하는 의미이다. 상기 합금의 대표적인 예로는 실리콘 원소에 알루미늄(Al), 망간(Mn), 철(Fe), 티타늄(Ti) 등의 고용체, 금속간 화합물, 공정합금 등을 들 수 있지만, 이에 한정되는 것은 아니다.

- [0036] 양극 활물질로는 리튬의 가역적인 인터칼레이션 및 디인터칼레이션이 가능한 화합물을 포함한다. 구체적으로 양극활물질은 코발트, 망간, 니켈 및 이들의 조합으로부터 선택되는 금속과 리튬과의 복합 산화물 중 1종 이상의 것이 사용될 수 있다.
- [0037] 개시된 실시예에 따른 전해액 조성물은 니켈-풍부(Ni-rich) 양극활물질을 포함하는 양극을 사용하는 리튬 이차 전지에서 사용하는 것이 더욱 바람직하며, 따라서 상기 양극은 리튬 니켈-망간-코발트 삼성분계 양극활물질 또는 리튬 니켈-망간 복합산화물을 포함할 수 있다.
- [0038] 구체적으로, 상기 리튬 니켈-망간-코발트 삼성분계 양극활물질은 Ni를 주성분으로 포함할 수 있다. Ni는 배터리 가역 용량 및 수명특성을 향상시키는 원소로 그 함량은 삼성분계 조성 대비 30%이상 100%미만일 수 있다. 바람직하게, Ni의 함량은 60% 이상일 수 있다.
- [0039] 바인더로는, 흑연계 음극에 사용되는 수계 바인더인 Carboxymethyl cellulose(이하 CMC)/ Styrene-butadiene Rubber(이하 SBR)이 사용될 수 있다. 음극이 흑연 및 실리콘 복합체를 포함하는 경우, 바인더는 접착성 향상을 위해, 흑연계 음극에 사용되는 수계 바인더인 CMC/SBR과 실리콘계 음극의 접착강도 및 부피팽창 억제를 위한 Heparin, Dopamine이 중합된 Heparin 및 LiPAA(Lithium polyacrylate)와 같은 고분자 바인더가 혼합된 바인더로 구현될 수 있다.
- [0040] 개시된 실시예에 따른 전극에는 전술한 전극 활물질과 바인더 이외에도, 첨가제로서 분산매, 도전제, 점도 조절제, 충전제 등의 기타의 성분들이 더 포함될 수 있다.
- [0041] 분리막은 본 발명의 리튬 이차전지에 있어서 리튬 이온의 이동통로를 제공하고, 양 전극을 물리적으로 분리하기 위한 것으로, 통상 리튬 이차전지에서 분리막으로 사용되는 것이라면 특별한 제한없이 사용가능하며, 특히 전해질의 이온 이동에 대하여 저저항이면서 전해액 흡습 능력이 우수한 것이 바람직하다.
- [0042] 예를 들어, 분리막으로는 통상적인 다공성 고분자 필름, 예를 들어 에틸렌 단독중합체, 프로필렌 단독중합체, 에틸렌/부텐 공중합체, 에틸렌/헥센 공중합체 및 에틸렌/메타크릴레이트 공 중합체 등과 같은 폴리올레핀계 고분자로 제조한 다공성 고분자 필름을 단독으로 또는 적층하여 사용할 수 있으며, 또는 세라믹 코팅을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0043] 이하, 개시된 실시예에 따른 리튬 이차전지의 전해액이 구체적으로 설명된다. 이하에서는 특별한 언급이 없는 한 단위는 부피%(v%)이다.
- [0044] 전해액은 리튬염과 비수성 유기 용매를 포함하며, 충방전 특성 개량, 과충전 방지 등을 위한 첨가제를 더 포함할 수 있다.
- [0045] 전술한 바와 같이, 전기자동차의 주행거리 향상을 위해 전지 에너지 고밀도화를 달성하기 위해서는 전지 구동전압이 향상되어야 한다. 전지 구동 전압을 높이기 위해서는, 전해액의 산화안전성이 매우 중요한 인자이다.
- [0046] 일반적으로, 전해액의 비수성 유기 용매로는 카보네이트, 에스터, 에테르 또는 케톤을 단독 또는 혼합하여 사용하고 있다.
- [0047] 카보네이트계 유기용매 특히, 에틸렌 카보네이트(Ethylene Carbonate, EC)는 전해액에 혼합되면, 유전율이 높은 성질을 이용하여 리튬염의 해리(Li⁺ 이온의 생성)을 높이는 역할을 한다. 일반적으로 20 지 30%의 부피비로 혼합되며, 20% 미만일 경우 염의 해리도가 낮아 출력 및 용량 등 전지의 성능이 저하될 수 있고, 30% 초과일 경우 점도가 높아져 오히려 리튬 이온의 이동을 방해하므로 전지 성능이 낮아지는 역효과가 나타난다.
- [0048] 본 발명은 고온/고전압 환경에서 출력/수명 특성을 확보하면서도 안전성을 향상시킨 중대형용 리튬 이차전지를 제공하고자 한다. 구체적으로, 리튬염 및 카보네이트계 용매로 구성된 전해액 조성물에 EC의 함량을 최소화하면서, 일부 불소로 치환된 불연성 저점도 용매를 도입함으로써 이차전지에 난연성을 부여하여 안전성을 향상시켰으며, 종래의 난연제 도입시 발생하는 전지의 출력/성능 저하를 극복하고자 하였다.
- [0049] 이하, 개시된 실시예에 따른 리튬 이차전지용 전해액의 성분 및 성분들 간의 조성비에 대해 보다 구체적으로 설명하도록 한다. 이하에서는 특별한 언급이 없는 한 단위는 부피%이다.

[0050] 본 발명의 일 측면에 따른 리튬 이차전지용 전해액 조성물은 리튬염 및 과불소화 에테르계 용매, Fluoroethylene carbonate(FEC) 및 Ethylmethyl carbonate(EMC)를 포함하는 용매;를 포함한다.

[0051] 리튬 이차전지용 전해액에는 주로 선형 및 환형 카보네이트계 용매를 혼합하여 사용하고 있으나, 본 발명에서는 전해액의 공용매로 과불소화 에테르(perfluorinated ether)를 도입하였다.

[0052] 과불소화 에테르계 용매는 150℃ 이상의 높은 인화점 및 5 cP 이하의 낮은 점도를 나타낸다. 이를 통해 전해액의 열화를 방지하며 리튬 이온의 이동성을 향상시켜 전지의 장기 구동에도 높은 안정성을 확보할 수 있다.

[0053] 과불소화 에테르계 용매는 다음과 같은 화학식 1로 표현될 수 있다.

화학식 1

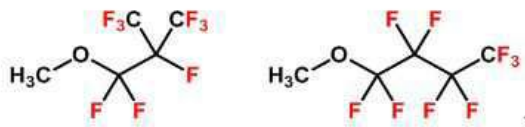


[0054]

[0055] (여기서, R 또는 R'은 $(\text{CF}_x\text{H}_y)_n$ 이고, $1 \leq n \leq 6$, $0 \leq x+y \leq 3$, $0 \leq x \leq 3$ 조건을 만족하며, x,y,n은 각각 정수이다.) 예를 들어, 과불소화 에테르계 용매는 노나플루오로부틸 메틸 에테르, 노나플루오로부틸 에틸 에테르, 노나플루오로부틸-2-플루오로에틸 에테르, 노나플루오로부틸-2,2,2-트리플루오로에틸에테르, 노나플루오로부틸 펜타플루오로에틸에테르, 노나플루오로프로필 에틸 에테르, 노나플루오로프로필 프로필 에테르 및 헥사프루오로프로필 메틸 에테르로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 포함할 수 있다. 바람직하게는 노나플루오로부틸 메틸 에테르일 수 있다.

[0056] 본 발명에서는 특히, 하기 화학식 2로 표시되는 노나플루오로부틸 메틸 에테르(Nonafluorobutyl methyl ether, 이하 MFE)를 예로 들어 설명한다. 상기 MFE는 저점도의 불소화 에테르계 화합물로, 일반적으로 리튬 이차전지의 전해액으로 사용되지 않는 난연성 용매이다. MFE 구조 내의 불소(F)원소는 화합물의 고전압 안정성을 향상시키는 역할을 하여 고전압에서 산화 분해되는 경향성을 감소시킬 수 있다.

화학식 2



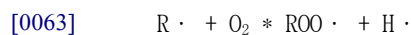
[0057]

[0058] 또한 본 발명에 따르면, MFE에 의해 전해액의 난연성을 확보할 수 있다. MFE는 전극표면에 안정한 보호막을 형성하여 벌크 전해액의 지속적인 분해반응을 억제하는 기능을 수행하며, 후술할 일련의 반응식에서 생성된 F 라디칼은 연소과정에서 연쇄반응을 종결시키는 역할을 수행한다.

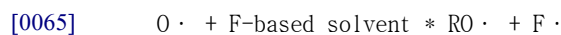
[0059] <Propagation (highly exothermic reaction)>



[0061] <Chain reaction>



[0064] <Chain transfer>



[0066] <Termination>

[0067] $RO \cdot + F\text{-based solvent} \rightarrow ROH + F \cdot$

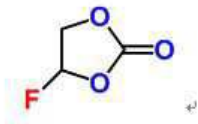
[0068] 따라서 전해액이 불꽃에 노출되었을 때, 연소되는 시간을 감소시켜 전해액의 난연성 구현과 동시에 전지의 안전성(safety)을 확보할 수 있는 것이다.

[0069] 따라서, 전술한 효과를 얻기 위해 본 발명에서는 MFE를 전체 전해액 조성물 대비 20% 이상 첨가할 수 있다. 다만 그 함량이 과다할 경우, 리튬염과 잘 섞이지 않는 문제가 있는 바, 본 발명에서는 그 상한을 50%로 한정할 수 있다. 바람직하게, MFE의 함량은 20 내지 40%일 수 있다. MFE 용매가 전술한 범위 내로 포함되는 경우 전해액의 점도 증가를 최소화하면서 난연성을 부여할 수 있다.

[0070] 또한, 개시된 실시예에 따른 리튬 이차전지용 전해액 조성물은 카보네이트 용매를 포함할 수 있다.

[0071] 상기 카보네이트 용매는 셀 내부에서 충방전 시 양극에서 음극으로 또는 음극에서 양극으로 리튬이온이 이동하는 역할을 하는 것으로, 하기 화학식 3로 표시되는 플루오로에틸렌 카보네이트(Fluoroethylene carbonate, 이하 FEC)와 하기 화학식 4로 표시되는 선형 에틸메틸 카보네이트 (Ethylmethyl carbonate, 이하 EMC)를 사용할 수 있다.

화학식 3



[0072]

화학식 4



[0073]

[0074] FEC는 MFE와 함께 전해액의 난연성을 확보하고, 리튬염을 해리시키는 역할을 하지만, 그 함량이 과다할 경우에는 고온에서 쉽게 분해되어 고온에서의 저장 성능이나 내구 성능이 열위해지는 문제가 있는 바, 본 발명에서는 20% 이하로 첨가할 수 있다.

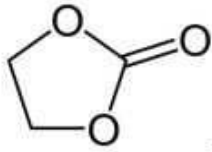
[0075] 또한, 상기 MFE와 FEC의 합은, 전해액의 난연성을 확보하면서 리튬염과의 혼용성을 고려하여, 전체 전해액 조성물 대비 30 내지 50%일 수 있다.

[0076] 한편, 상기 MFE는 난연효과가 우수하나, 일부 리튬염과 혼용성이 떨어져 리튬 이차전지용 전해액 조성물에 적용하기에 어려움이 있었다. 이에, 본 발명에 따른 리튬 이차전지용 전해액 조성물은 EMC를 도입하여, 에틸렌 카보네이트(EC)의 함량을 줄인 리튬 이차전지용 전해액 조성물 성분계를 도출하였다.

[0077] 상기 EMC는 MFE의 리튬염과의 혼용성을 위해 첨가하는 선형의 카보네이트계 용매로, 본 발명에서는 50% 이상 첨가할 수 있다. 예를 들어, 상기 EMC는 MFE의 함량보다 많이 첨가할 수 있다. 즉, 개시된 실시예에 따른 리튬 이차전지용 전해액 조성물은 $EMC/MFE > 1$ 을 만족할 수 있다. 다만 그 함량이 과다할 경우, 난연성을 확보할 수 없는 문제가 있는 바, 본 발명에서는 그 상한을 70%로 한정할 수 있다. 바람직하게, EMC의 함량은 50 내지 70%일 수 있다.

[0078] 개시된 실시예에 따른 리튬 이차전지용 전해액 조성물은 용매로 하기 화학식 5로 표시되는 에틸렌 카보네이트 (Ethylene Carbonate, 이하 EC)를 더 포함할 수 있다.

화학식 5



[0079]

[0080] 상기 EC는 MFE의 혼용성을 열위하게 하는 환형의 카보네이트계 용매로, 본 발명에 따른 리튬 이차전지용 전해액 조성물의 용매로서 가급적 사용하지 않는 것이 바람직하다.

[0081] 개시된 실시예에 따른 리튬 이차전지용 전해액 조성물이 EC를 포함하는 경우에는 MFE와 리튬염과의 혼용성을 고려하여, 그 상한을 10% 로 한정할 수 있다. 이 경우, 전해액 조성물에 MFE와의 혼용성을 확보할 수 있는 FEC를 함께 첨가하여야 하며, 이때 개시된 실시예에 따른 리튬 이차전지용 전해액 조성물은 FEC/EC > 1을 만족하는 것이 바람직하다.

[0082] 개시된 실시예에 따른 리튬 이차전지용 전해액의 점도는 5 cP 이하일 수 있으며, 구체적으로는 1 내지 4 cP 일 수 있다. 이와 같이, 본 발명에서는 저점도의 과불소화 에테르계 화합물을 도입하여, 난연성을 확보할 뿐만 아니라 전해액의 점도를 낮춤으로써 리튬 이온의 이동성을 향상시켜 전지의 출력 특성을 향상시킬 수 있다.

[0083] 일반적으로, 리튬 이차전지의 전해액은 전극과 접촉하면서 계면에서 산화-환원 반응을 일으킨다. 이로 인하여 LiF, Li₂CO₃, LiO₂, LiOH 등의 물질이 생성되어 음극의 표면에 피막을 형성하는데, 이러한 피막을 고체 전해질 막(Solid Electrolyte Interface, 이하 SEI)이라고 한다.

[0084] SEI 막은 최초 충전 시 일단 형성되고 나면, 이후 전지 사용에 의한 충/방전 반복 시 리튬 이온과 음극 또는 다른 물질과의 반응을 막아주며, 전해액과 음극 사이에서 리튬 이온만을 통과시키는 이온 터널로서의 역할을 수행한다.

[0085] 도 1 및 도 2는 리튬 이차전지 내의 리튬 이온의 이동 거동을 도시한 도면이다. 도 1은 전해액 용매로서 EC를 사용한 경우이고, 도 2는 전해액의 공용매로 과불소화 에테르(hydrofluoric ether)를 사용한 경우이다.

[0086] 도 1을 참조하면, 종래 에틸렌 카보네이트(EC) 용매를 사용할 경우, EC가 분해되면서 두꺼운 SEI층이 형성되어, Li 이온은 통과시키나 용매의 이동이 원활하지 않다. 즉, SEI 층의 두께가 두꺼울수록 Li 이온에 대한 저항이 커지는 것이다. 도 1의 확대된 부분을 참조하면, 용매가 전극의 미세기공 내부까지 침입하지 못하고 국부적으로 분포되어 있는 것을 확인할 수 있다. 따라서, 용매에 의한 Li 이온의 이동이 부진할 수 밖에 없다.

[0087] 도 2를 참조하면, FEC는SEI 층을 얇게 형성하여, 용매가 전극의 미세기공 내부까지 침입할 수 있다. 또한, 과불소화 에테르는 전술한 바와 같이 전해액의 점도를 낮춰 Li 이온전도도를 확보할 수 있어 출력을 향상시킬 수 있다.

[0088] 상기 과불소화 에테르계 용매와 카보네이트 용매의 부피비는 사용되는 전극 활물질의 종류, 전지 용량 등에 따라 적절히 조절될 수 있으나, 음극활물질로 흑연 또는 흑연-실리콘 복합체를 사용하는 전지의 경우 전술한 2가지 용매를 상기 부피비 범위로 포함하는 것이 전해액의 안전성을 확보할 수 있고, 리튬 이차전지의 출력 및 수명 측면에서 바람직하다.

[0089] 본 발명의 리튬 이차전지용 전해액은 이온 전도성을 증가시키기 위해 전해질염으로 리튬염을 포함한다. 상기 리튬염은 본 발명에서 특별히 한정하지 않으며, 리튬 이차전지에서 통상적으로 사용 가능한 것이라면 제한없이 사용될 수 있다. 예를 들어, 리튬염으로는 LiPF₆, LiFSi, LiBF₄, LiClO₄, LiCl, LiBr, LiI, LiB₁₀Cl₁₀, LiCF₃SO₃, LiCF₃CO₂, LiAsF₆, LiSbF₆, LiAlCl₄, CH₃SO₃Li, CF₃SO₃Li, LiN(SO₂C₂F₅)₂, Li(CF₃SO₂)₂N, LiC₄F₉SO₃, LiB(C₆H₅)₄, Li(SO₂F)₂N 및 (CF₃SO₂)₂NLi로 이루어진 군에서 선택되는 1종 또는 2종 이상이 혼합되어 사용될 수 있다. 바람직하게, 상기 리튬염은 LiPF₆, LiFSi 일 수 있다.

[0090] 상기 리튬염의 농도는 이온 전도도 등을 고려하여 결정될 수 있으며, 예를 들어 0.1 내지 2.0 M, 바람직하게는

0.5 내지 1.5 M 일 수 있다. 상기 리튬염의 농도가 전술한 범위에 미달하는 경우 전지 구동에 적합한 이온 전도도의 확보가 어려우며, 이와 반대로 상기 범위를 초과하는 경우 전해액의 점도가 증가하여 리튬 이온의 이동성이 저하되고, 리튬염 자체의 분해 반응이 증가하여 전지의 성능이 저하될 수 있으므로 상기 범위 내에서 적절히 조절한다.

[0091] 본 발명에 따른 상기 리튬 이차전지용 전해액의 제조방법은 본 발명에서 특별히 한정하지 않으며, 당업계에 공지된 통상적인 방법에 의해 제조될 수 있다.

[0092] 상기 전해액의 주입은 최종 제품의 제조 공정 및 요구 물성에 따라, 전기화학소자의 제조 공정 중 적절한 단계에서 행해질 수 있다. 즉, 전기화학소자 조립 전 또는 전기화학소자 조립 최종 단계 등에서 적용될 수 있다.

[0094] 이하, 실시예와 비교예를 통해 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차전지용 전해액 조성물의 혼용성 및 난연성을 설명하고자 한다. 다만, 하기 실시예는 본 발명의 이해를 돕기 위한 것으로, 본 발명의 범위가 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0095] 전해액 혼용성 평가

[0096] MFE와 리튬염과의 혼용성을 테스트하기 위하여 FEC/ EMC/ MFE 용매를 1:6:3 (v/v/v)의 비율로 혼합한 것을 S1으로, EC/ EMC/ MFE 용매를 1:6:3 (v/v/v)의 비율로 혼합한 것을 S2로 하였다.

[0097] 이 후, 1mol의 LiPF₆를 FEC/ EMC/ MFE (1:6:3, v/v/v) 혼합 용액(S1)에 용해하여, 1M LiPF₆ 전해액(E1)을 제조하였다. 또한, 1mol의 LiPF₆를 EC/ EMC/ MFE (1:6:3, v/v/v) 혼합 용액(S2)에 용해하여, 1M LiPF₆ 전해액(E2)을 제조하였다.

[0098] 하기 표 1의 실시예 1은 E1, 비교예 1은 E2, 비교예 2는 S1, 비교예 3은 S2에 해당한다. 또한, 리튬염 및 용매 함량을 달리한 전해액의 층분리 결과를 하기 표1에 나타내었다.

표 1

[0099]

	염(M)		용매(v/v/v/v/v)				결과 층분리 O, X
	LiPF ₆	LiFSi	FEC	EC	EMC	MFE	
실시예 1	1		10		60	30	X
실시예 2		1	10		60	30	X
실시예 3	0.5	0.5	10		60	30	X
실시예 4	0.5	0.5	10	10	50	30	X
비교예 1	1			10	60	30	O
비교예 2			10		60	30	X
비교예 3				10	60	30	X
비교예 4	1		10		30	60	O
비교예 5	1			5	55	40	O
비교예 6	1		5		45	50	O
비교예 7	1		20		30	50	O
비교예 8	1		20		40	40	O
비교예 9	0.5	0.5		10	60	30	O
비교예 10	0.5	0.5	20		40	40	O
비교예 11	0.5	0.5	10		40	50	O
비교예 12	0.5	0.5	10	10	40	40	O
	1) FEC: 플루오로에틸렌 카보네이트(Fluoroethylene carbonate) 2) EC: 에틸렌카보네이트(Ethylene Carbonate) 3) EMC: 에틸메틸 카보네이트(Ethylmethyl carbonate) 4) MFE: 노니플루오로부틸 메틸 에테르(Nonafluorobutyl methyl ether)						

[0100] 도 3은 일 실시예에 따른 리튬 이차전지용 전해액의 혼용성을 설명하기 위한 사진이다.

[0101] 도3을 참조하면, 리튬염을 제외하고 FEC/EMC/MFE 용매를 혼합한 S1의 경우와 EC/EMC/MFE 용매를 혼합한 S2의 경우에는 층분리가 일어나지 않았다. 이를 통해, MFE를 첨가하더라도 용매끼리는 잘 섞이는 것을 알 수 있다.

- [0102] 한편, 리튬염과의 혼용성을 테스트한 결과, 실시예 1의 경우에는 잘 섞여 리튬 이차전지용 전해액으로 사용하는데 문제가 없는 반면, FEC 대신 EC를 포함하는 비교예 1의 경우에는 도 3에서도 확인할 수 있는 바와 같이, MFE 층이 혼합용액 하부에 형성되어 층분리가 발생한 것을 확인할 수 있다.
- [0103] 상기 표 1을 참조하면, MFE 함량이 EMC의 보다 많은 비교예 4의 경우에도, 층분리가 발생했다. 이와 같이, 층분리가 발생하면 그 만큼 전해액이 부족하게 되어 분리막을 충분히 함침할 수 없을 뿐만 아니라, 이온 전도성 저하, 내구성 저하, 저항(출력) 저하 등의 문제를 일으키므로 전해액 용매로 적용하기에 부적합하다.
- [0104] 본 발명에서는 전술한 문제점을 인식하고, EC 대신 FEC를 첨가하고, EMC를 MFE의 함량보다 많이 첨가하여, 전해액의 혼용성 문제를 개선하고자 하였다.
- [0106] 전해액 난연성 평가
- [0107] 플루오로에틸렌 카보네이트(FEC), 에틸메틸 카보네이트(EMC) 및 노나플루오로부틸 메틸 에테르(MFE)를 1:6:3의 부피비로 혼합한 혼합액에, 리튬염으로 1.0 M LiPF₆를 혼합하여 FEC-MFE 전해액을 제조하였다.
- [0108] 같은 방법으로, FEC/EMC/디에틸 카보네이트(Diethyl Carbonate, DEC)를 1:6:3의 부피비로 혼합한 혼합액과 에틸렌 카보네이트(Ethylene Carbonate, EC)/EMC/DEC를 1:6:3의 부피비로 혼합한 혼합액에, 리튬염으로 1.0 M LiPF₆를 혼합하여 FEC-DEC 전해액과 EC-DEC 전해액을 제조하였다.
- [0109] 전해액의 연소성을 평가하기 위하여 전해액을 Glass fiber에 적신 후, 자가소화시간(self-extinguishing time, SET)을 측정하였다. SET는 전해액이 발화되어 소화되기까지의 시간을 나타내며, 전해액의 무게에 따라 연소시간이 달라지는 점을 고려하여, 본 발명에서는 무게에 대한 연소시간(단위: s/g)을 도입하였다.
- [0110] SET가 0 내지 5 s/g인 경우에는 불연성(Non-Flammable), 5 내지 20 s/g인 경우에는 Retardant(난연성), 20 s/g 이상일 경우에는 가연성(Flammable) 물질로 판단하였다.
- [0111] 도 4는 일 실시예에 따른 리튬 이차전지용 전해액의 난연성을 평가하기 위하여 측정한 자기소화시간 결과를 나타낸 그래프이다.
- [0112] FEC-DEC 전해액과 EC-DEC 전해액은 일반적으로 사용하는 난연성 전해액이다. 도 4의 SET값을 참조하면, 과불소화 에테르(MFE)와 불소화 카보네이트(FEC)를 모두 포함한 FEC-MFE 전해액은 SET 값이 약 5.0 s/g을 나타내어 불연성 전해액으로 분류된다.
- [0113] 즉, 가연성인 유기용매를 포함하는 전해액에 불소화 용매인 FEC와 MFE를 첨가함으로써 전해액 연소반응의 지연 및 종결이 가능하여 전해액의 난연 특성을 향상시킬 수 있다.
- [0115] 다음으로, 실시예와 비교예를 통해 본 발명의 일 실시예에 따른 전해액 조성물이 적용된 리튬 이차전지의 충/방전 특성 및 수명 특성을 설명하고자 한다. 다만, 하기 실시예는 본 발명의 이해를 돕기 위한 것으로, 본 발명의 범위가 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- [0116] 실험예 1
- [0117] 전지 특성 평가를 위한 시험을 수행하기 위하여 아래 조성비에 따른 실시예 및 비교예의 리튬 이차전지용 전해액 조성물을 제조하였다. 각 실시예 및 비교예의 리튬염 및 용매 함량은 아래 표 1에 정리하였다.
- [0118] 음극 활물질로 흑연 96 중량%, 바인더로 Styrene-Butadiene Rubber(SBR) 2중량%, CarboxyMethyl Cellulose(CMC) 2중량%를 혼합하여 음극 혼합물 슬러리를 제조하였다. 이를 구리 호일의 양면에 도포하여 건조한 후 라미네이션하여 음극을 제조 하였다.
- [0119] 양극 활물질로 LiNi_{0.4}Mn_{1.6}O₄, 양극용 바인더로 폴리비닐리덴 플루오라이드(poly(vinylidene fluoride), PVdF) 및 도전재로 super-P 카본을 90:5:5의 중량비로 혼합한 후, N-메틸피롤리돈에 분산시켜 양극 슬러리를 제조하여, 알루미늄 호일에 도포하여 건조한 후, 롤 프레스를 사용하여 라미네이션 공정을 수행하였다. 상기 라미네이션 공정은 활물질/도전재/바인더의 상호결합력을 향상시키고, 전류 집전체에 이들 물질을 효과적으로 결합시키기 위해서 수행될 수 있다. 압착 공정이 끝나면 제단 과정을 통하여 적당한 크기의 양극 전극을 제조하여 110 ℃의 진공 오븐에서 24시간 이상 건조시켜 양극을 제조하였다. 그 다음 제조된 양극을 이용하여 통상의 방

법으로 코인셀을 제조하였다.

[0120] 제조된 음극과 양극 사이에 폴리에틸렌 분리막을 개재하여 전극 조립체를 형성한 다음, 하기 표 1에 나타난 성분범위를 갖는 전해액을 주입하여 파우치형 리튬 이차전지를 제작하였다. 모든 전극의 준비는 드라이룸에서 이루어졌으며, 전지의 제작은 아르곤 분위기가 유지되는 글로브박스 내에서 진행되었다.

표 2

[0121]

	염(M)		용매(v/v/v/v/v)				
	LiPF ₆	LiFSi	FEC	EC	EMC	MFE	DEC
실시예 1	1		10		60	30	
실시예 2		1	10		60	30	
실시예 3	0.5	0.5	10		60	30	
비교예 1	1			10	60	30	
비교예 2	1		10		60		30
비교예 3	1			10	60		30
비교예 4	1			30	40		30

1) FEC: 플루오로에틸렌 카보네이트(Fluoroethylene carbonate)
 2) EC: 에틸렌카보네이트(Ethylene Carbonate)
 3) EMC: 에틸메틸 카보네이트 (Ethylmethyl carbonate)
 4) MFE: 노나플루오로부틸 메틸 에테르(Nonafluorobutyl methyl ether)
 5) DEC: 디에틸 카보네이트(Diethyl Carbonate)

[0122] 도 5는 30℃ 에서 일 실시예에 따른 리튬 이차전지의 수명 특성을 나타낸 그래프이다.

[0123] 도 5에 나타난 바와 같이, 비교예 2 및 3에 따른 리튬 이차전지에 비해, FEC-MFE 전해액을 사용한 실시예 1의 리튬 이차전지는 200 사이클 이후에도 초기 용량 대비 약 70%의 용량을 유지하여 방전용량 유지율이 상대적으로 우수함을 확인할 수 있다.

[0124] 도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차전지의 율별 특성을 나타낸 그래프이다. 도 6에서, 전지가 갖고 있는 에너지를 1시간에 다 방전해 버릴 때의 방전 속도를 1C(C-rate) 방전으로 정의한다. 즉, 2C는 30분에 용량을 다 방전하는 것이고, C/5는 5시간 동안 방전하는 것을 의미한다. 데이터의 대표성을 확보하기 위해 5 cycle 마다 반복하면서 실시하였고, C-rate을 달리하면서 방전 용량을 측정하여 율별 특성을 도시하였다.

[0125] 도 6을 참조하면, 비교예 2 및 3에 따른 리튬 이차전지에 비해, FEC-MFE 전해액을 사용한 실시예 1의 리튬 이차전지는 충/방전 속도가 증가한 3C, 5C 및 7C에서 더 많은 용량을 확보할 수 있어 고율 방전 성능이 우수함을 확인할 수 있다.

[0126] 또한, 비교예들과 동등한 수준의 초기 C/2 용량비를 확보하는 것으로 나타나, 고율의 충방전 사용환경에서도 리튬 이차전지의 열화(Degradation)를 억제할 수 있음을 알 수 있다.

[0127] 한편 비교예 2, 3 및 실시예 1의 전해액 점도 측정 결과, 실시예 1 전해액의 경우에는 1.47 cP, 비교예 2 전해액의 경우에는 2.22 cP, 비교예 3 전해액은 2.3 cP로 나타났다. 본 발명에 따른 리튬 이차전지는 전해액의 점도를 낮출 수 있는 과불소화 에테르계 용매를 도입함으로써 전지의 출력 특성을 향상시킬 수 있다.

[0129] 한편, 개시된 실시예에 따른 리튬 이차전지용 전해액 조성물은 양극활물질 또는 음극활물질이 바뀐 경우에도 적용이 가능하다.

[0130] 실험예 2

[0131] 이 때, 양극활물질로 Ni 60중량%, Co 20중량%, Mn 20중량%를 사용하여 4.2V의 사용환경을 모사한 것을 제외하고는 전술한 실험예 1과 동일하게 실시하였다.

[0132] 또한 상기 표 2를 참조하면, 실시예 1의 전해액과 달리 0.5mol의 LiPF₆와 0.5mol의 LiFSi를 리튬염으로 혼합하여 실시예 3으로 하였다,

[0133] 같은 방법으로, EC/EMC/DEC를 3:4:3의 부피비로 혼합한 혼합액에, 리튬염으로 1.0 M LiPF₆를 혼합하여 비교예 4

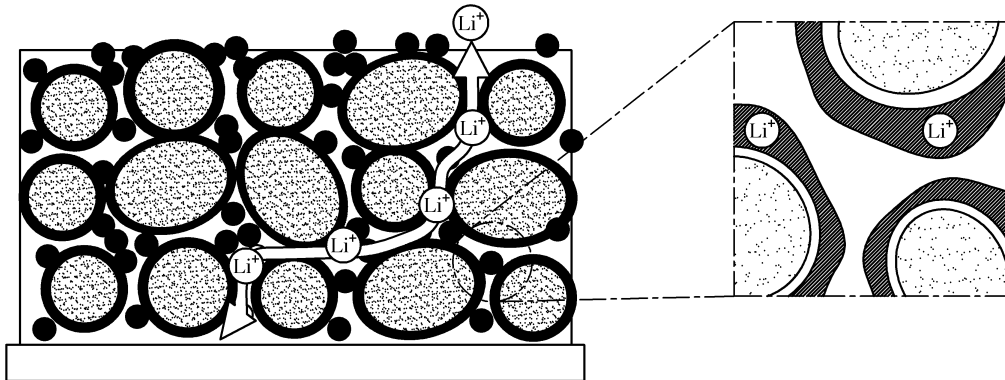
로 하였다.

- [0134] 도 7은 45℃ 에서 다른 일 측면에 따른 리튬 이차전지의 수명 특성을 나타낸 그래프이다.
- [0135] 도 7을 참조하면, 니켈-풍부(Ni-rich) 양극활물질이 적용된 경우에도, 실시예 1 및 3의 전해액을 사용한 리튬 이차전지는 비교예 4대비 동등 이상의 고온 내구성을 확보할 수 있었음을 확인할 수 있다.
- [0136] 도 8은 본 발명의 다른 일 측면에 따른 리튬 이차전지의 율별 특성을 나타낸 그래프이다.
- [0137] 도 8을 참조하면, 비교예 4에 따른 리튬 이차전지에 비해, FEC-MFE 전해액을 사용한 실시예 1및 3의 리튬 이차 전지는 충/방전 속도가 증가한 3C, 5C 및 7C에서 더 많은 용량을 확보할 수 있어 고율 방전 성능이 우수함을 확인할 수 있다.
- [0138] 또한, 비교예들과 동등한 수준의 초기 1C 용량비를 확보하는 것으로 나타나, 리튬 이차전지의 열화 (Degradation) 문제를 해결할 수 있음을 알 수 있다.

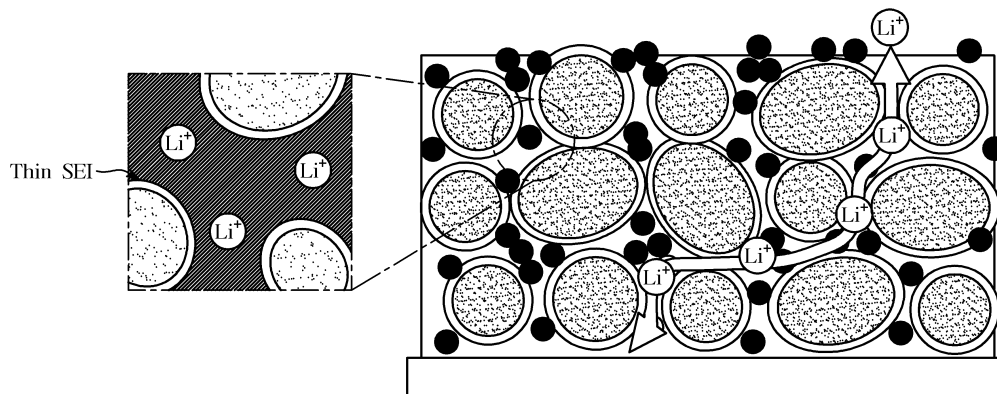
- [0140] 실험예 3
- [0141] 이 때, 음극활물질로 550mAh/g 비용량을 지닌 흑연-실리콘 복합체를 사용한 것을 제외하고는 전술한 실험예 2와 동일하게 실시하였다.
- [0142] 도 9는 45℃ 에서 본 발명의 또 다른 일 측면에 따른 리튬 이차전지의 수명 특성을 나타낸 그래프이다.
- [0143] 도 9를 참조하면, 흑연-실리콘 복합체 음극활물질이 적용된 경우에도, 실시예 1 및 3의 전해액을 사용한 리튬 이차전지는 비교예 4대비 동등 이상의 고온 내구성을 확보할 수 있었음을 확인할 수 있다.
- [0144] 도 10은 본 발명의 또 다른 일 측면에 따른 리튬 이차전지의 율별 특성을 나타낸 그래프이다.
- [0145] 도 10을 참조하면, 비교예 4에 따른 리튬 이차전지에 비해, FEC-MFE 전해액을 사용한 실시예 1및 3의 리튬 이차 전지는 충/방전 속도가 증가한 3C, 5C 및 7C에서 더 많은 용량을 확보할 수 있어 고율 방전 성능이 우수함을 확인할 수 있다.
- [0146] 결론적으로, 개시된 실시예에 따른 전해액 조성물은 과불소화 에테르계 화합물을 용매를 도입하여 EC 함량을 줄 이면서도 출력 특성을 향상시키는 물론, 열적 안정성을 확보하여 리튬 이차전지의 안전성(Safety)을 동시에 향 상시킬 수 있다. 이에 따라, 개시된 실시예에 따른 전해액 조성물을 포함하는 리튬 이차전지는 고온 고전압 환 경에서 사용 가능하여 차량용 중대형 전지에 적용이 가능하다.
- [0147] 이상에서와 같이 첨부된 도면을 참조하여 개시된 실시 예들을 설명하였다. 본 발명이 속하는 기술분야에서 통 상의 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 해석되어 서는 안 된다.

도면

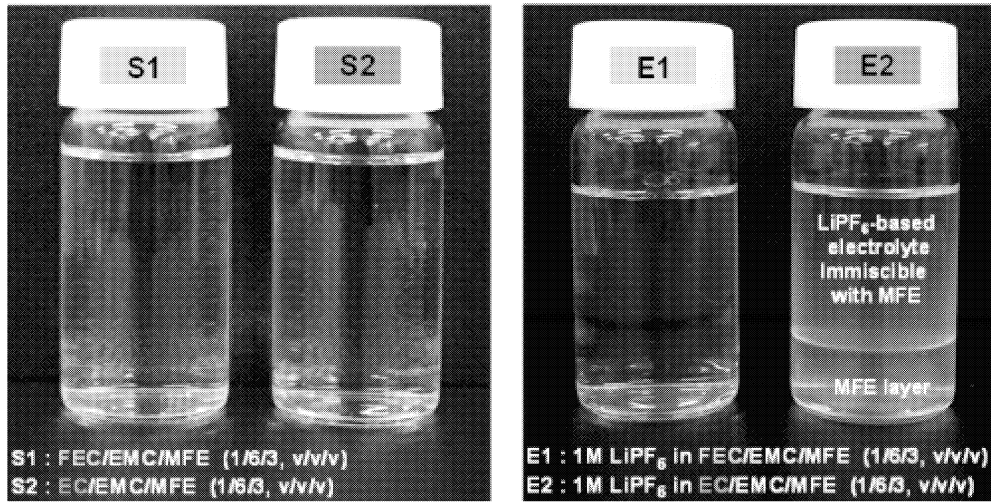
도면1



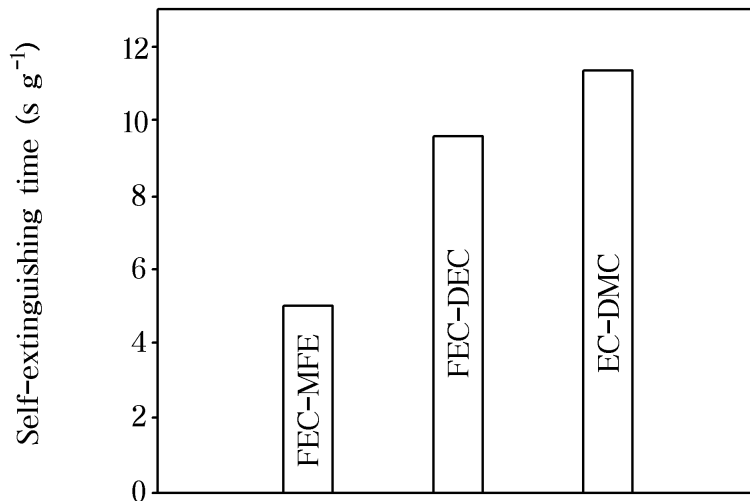
도면2



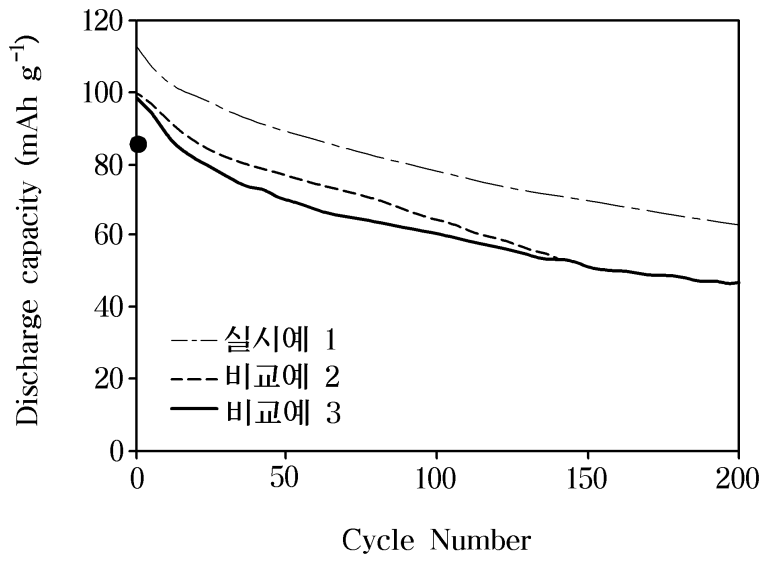
도면3



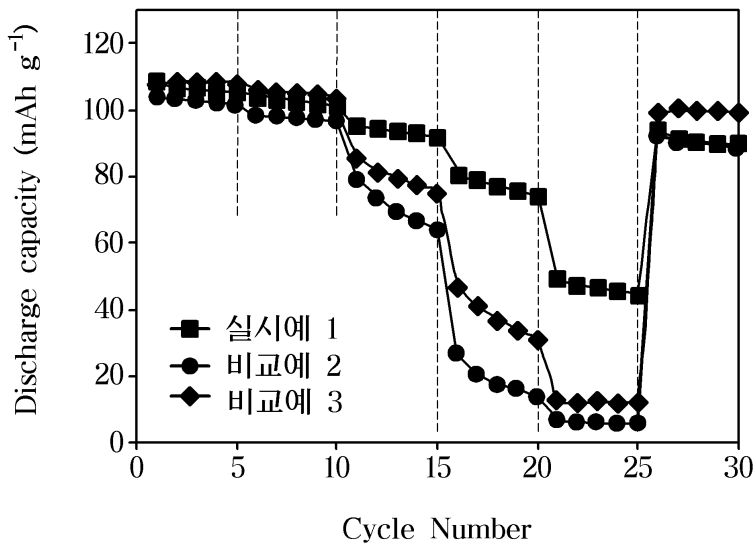
도면4



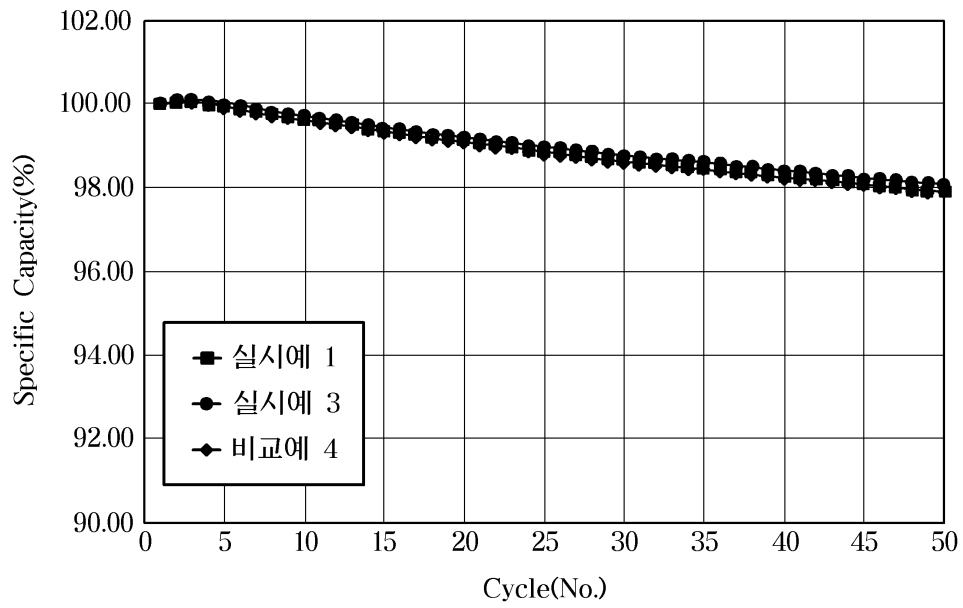
도면5



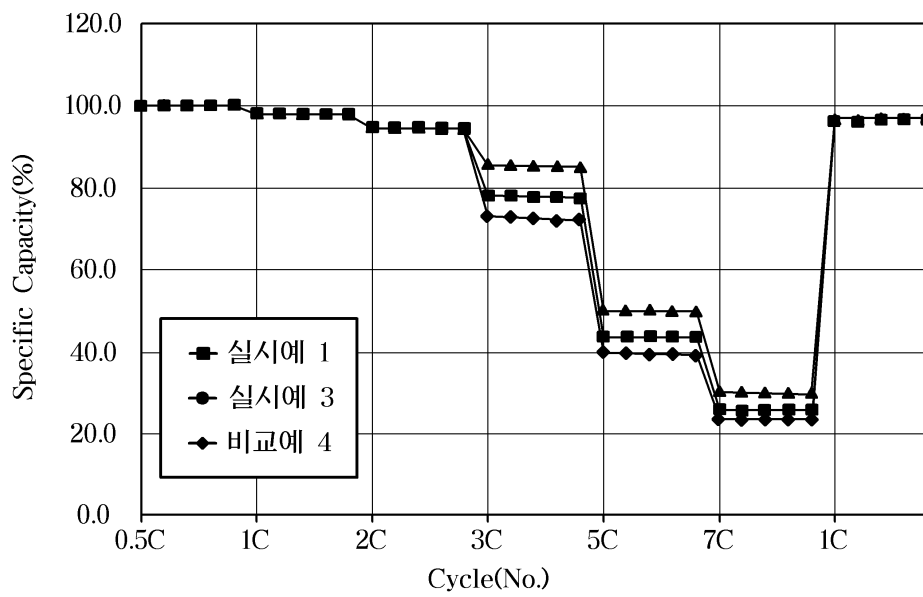
도면6



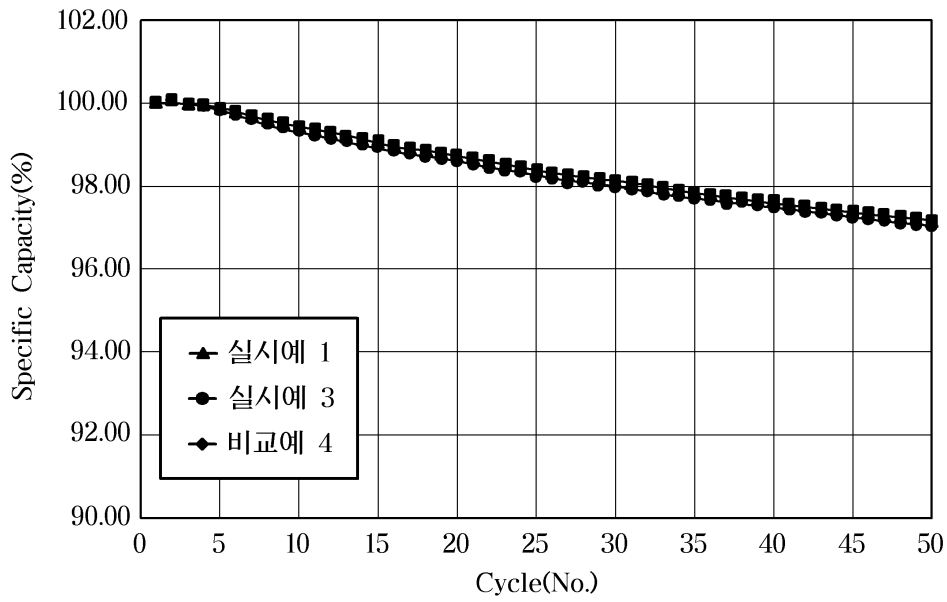
도면7



도면8



도면9



도면10

