



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2009-0039211
(43) 공개일자 2009년04월22일

(51) Int. Cl.

H01M 10/40 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2007-0104713

(22) 출원일자 2007년10월17일

심사청구일자 없음

(71) 출원인

주식회사 엘지화학

서울특별시 영등포구 여의도동 20

(72) 발명자

황선정

부산 수영구 광안2동 136-17번지 7/1

노석명

경기 고양시 일산구 대화동 건영빌라1307-103

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인필엔은지

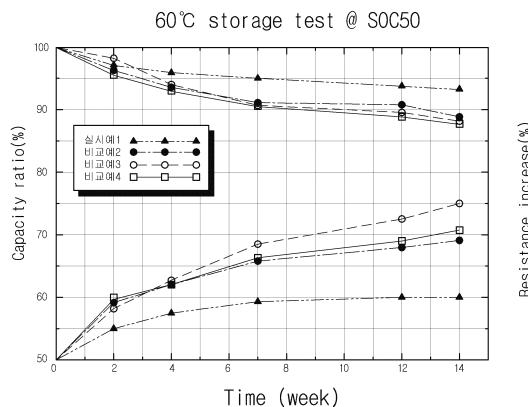
전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 리튬이차전지용 전해액 첨가제, 상기 전해액 첨가제를 포함하는 비수성 전해액 및 리튬이차전지

(57) 요약

본 발명은 리튬이차전지용 전해액 첨가제, 상기 전해액 첨가제를 포함하는 비수성 전해액 및 리튬이차전지에 관한 것이다. 본 발명의 전해액 첨가제는, 숙신니트릴(SN) 및 디시아노부텐(DCB)로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나의 니트릴기 함유 화합물 또는 이들의 혼합물; 및 리튬옥살릴디플루오로보레이트(LiODFB);를 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 한다. 본 발명의 전해액 첨가제는 숙신니트릴(SN) 또는 디시아노부텐(DCB)과 같은 니트릴기 함유 화합물과 리튬옥살릴디플루오로보레이트(LiODFB)를 포함함으로써, 이를 포함하는 리튬이차전지의 초기 충전시 음극에서 견고한 SEI 피막을 형성시키고 고온 사이클시에 양극 표면에서의 분해 및 전해액의 산화 반응을 방지하여, 고온 사이클 특성 및 저온 출력 특성을 향상시킨다. 본 발명의 전해액 첨가제를 포함하는 리튬이차전지는 우수한 고온 사이클 특성 및 저온 출력 특성으로 인해, HEV 등의 고출력용으로 효과적으로 사용될 수 있다.

대표도 - 도1



(72) 발명자
유지상
대전 유성구 구성동 373-1

이한호
대전 유성구 도룡동 431-6 현대APT 103-204

특허청구의 범위

청구항 1

숙신니트릴(SN) 및 디시아노부텐(DCB)로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나의 니트릴기 함유 화합물 또는 이들의 혼합물; 및

리튬옥살릴디플루오로보레이트(LiODFB);를 포함하여 이루어지는 전해액 첨가제.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 리튬옥살릴디플루오로보레이트의 함량은 상기 니트릴기 함유 화합물 100 중량부에 대하여 100 내지 500 중량부인 것을 특징으로 하는 전해액 첨가제.

청구항 3

숙신니트릴(SN) 및 디시아노부텐(DCB)로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나의 니트릴기 함유 화합물 또는 이들의 혼합물과 리튬옥살릴디플루오로보레이트(LiODFB) 포함하여 이루어지는 리튬이차전지용 전해액 첨가제;

비수성 유기용매; 및

리튬염;을 포함하여 이루어지는 비수성 전해액.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 비수성 유기 용매는 환형 카보네이트, 선형 카보네이트, 에스테르, 에테르 및 케톤으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 또는 2종 이상의 혼합물인 것을 특징으로 하는 2차전지용 비수성 전해액.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 환형 카보네이트는 에틸렌 카보네이트, 프로필렌카보네이트 및 부틸렌 카보네이트로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나의 단일물 또는 2종 이상의 혼합물인 것을 특징으로 하는 2차전지용 비수성 전해액.

청구항 6

제4항에 있어서,

상기 선형 카보네이트는 디메틸 카보네이트, 디에틸 카보네이트, 디프로필 카보네이트, 에틸메틸카보네이트, 메틸프로필 카보네이트 및 에틸프로필 카보네이트로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나의 단일물 또는 2종 이상의 혼합물인 것을 특징으로 하는 2차전지용 비수성 전해액.

청구항 7

제3항에 있어서,

상기 리튬염은 LiPF_6 , LiAsF_6 , LiCF_3SO_3 , $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, LiBF_4 , LiBF_6 , LiSbF_6 , $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$, LiAlO_4 , LiAlCl_4 , LiSO_3CF_3 및 LiClO_4 으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 또는 2종 이상의 혼합물인 것을 특징으로 하는 2차전지용 비수성 전해액.

청구항 8

제3항에 있어서,

상기 리튬옥살릴디플루오로보레이트의 함량은 상기 니트릴기 함유 화합물 100 중량부에 대하여 100 내지 500 중량부인 것을 특징으로 하는 비수성 전해액.

청구항 9

제3항에 있어서,

상기 전해액 첨가제는 상기 비수성 전해액 100 중량부에 대하여 1 내지 6 중량부로 첨가되는 것을 특징으로 하는 비수성 전해액.

청구항 10

제3항 내지 제9항 중에서 선택된 어느 한 항에 따른 비수성 전해액;

리튬을 인터칼레이션 및 디인터칼레이션할 수 있는 양극 활물질을 포함하는 양극; 및

리튬을 인터칼레이션 및 디인터칼레이션할 수 있는 음극 활물질을 포함하는 음극;을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 음극 활물질은 결정질 탄소, 비정질 탄소 및 탄소 복합체로 이루어진 군에서 선택되는 탄소계 음극 활물질인 것을 특징으로 하는 리튬이차전지.

청구항 12

제10항에 있어서,

상기 양극 활물질은 망간계 스피넬(spinel) 활물질 또는 리튬 금속 산화물인 것을 특징으로 하는 리튬이차전지.

청구항 13

제10항에 있어서,

상기 리튬 금속 산화물은 리튬-망간계 산화물, 리튬-니켈-망간계 산화물, 리튬-망간-코발트계 산화물 및 리튬-니켈-망간-코발트계 산화물로 이루어진 군에서 선택되는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지.

청구항 14

제10항에 있어서,

상기 리튬이차전지는 리튬 이온 전지 또는 리튬 폴리머 전지인 것을 특징으로 하는 리튬이차전지.

명세서

발명의 상세한 설명

기술 분야

<1> 본 발명은 리튬이차전지용 전해액 첨가제, 상기 전해액 첨가제를 포함하는 비수성 전해액 및 리튬이차전지에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 우수한 고온 사이클 특성 및 저온 출력 특성을 갖는 리튬이차전지용 전해액 첨가제, 상기 전해액 첨가제를 포함하는 비수성 전해액 및 리튬이차전지에 관한 것이다.

배경 기술

<2> 최근 첨단 전자산업의 발달로 전자장비의 소형화 및 경량화가 가능하게 됨에 따라 휴대용 전자 기기의 사용이 증대되고 있다. 이러한 휴대용 전자 기기의 전원으로 높은 에너지 밀도를 가진 전지의 필요성이 증대되어 리튬 이차전지의 연구가 활발하게 진행되고 있다. 리튬이차전지의 양극 활물질로는 리튬 금속 산화물이 사용되고, 음극 활물질로는 리튬 금속, 리튬 합금, (결정질 또는 비정질) 탄소 또는 탄소 복합체가 사용되고 있다. 상기 활물질을 적당한 두께와 길이로 집전체에 도포하거나 또는 활물질 자체를 필름 형상으로 도포하여 절연체인 세퍼레이터와 함께 감거나 적층하여 전극군을 만든 다음, 캔 또는 이와 유사한 용기에 넣은 후, 전해액을 주입하여 이차전지를 제조한다.

- <3> 리튬이차전지의 평균 방전 전압은 3.6~3.7 V 정도로 다른 알칼리 전지, Ni-MH 전지, Ni-Cd 전지 등에 비하여 높은 전력을 얻을 수 있다. 그러나 이런 높은 구동 전압을 내기 위해서는 작동 전압영역인 2.5~4.2V에서 전기화학적으로 안정한 전해액 조성물이 요구된다. 이러한 이유 에틸렌 카보네이트, 디메틸 카보네이트, 디에틸 카보네이트 등의 비수성 카보네이트계 용매의 혼합물을 전해액으로 사용하고 있다.
- <4> 한편, 최근에는 HEV 자동차(Hybrid Electric Vehicle)가 미래형 자동차로 각광 받으면서, 이에 적용할 수 있도록 우수한 고온 사이클 특성 및 저온 출력 특성을 갖는 이차전지에 대한 요구가 커지고 있다.
- <5> 리튬이차전지에 있어서, 초기 충전시 양극인 리튬 금속 산화물로부터 나온 리튬 이온은 음극인 탄소 전극으로 이동하여 탄소에 인터칼레이션된다. 이때 리튬은 반응성이 강하므로 탄소 전극과 반응하여 Li_2CO_3 , LiO , $LiOH$ 등을 생성시켜 음극의 표면에 피막을 형성한다. 이러한 피막을 고체 전해질(Solid Electrolyte Interface; SEI) 필름이라고 하는데, 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. 이 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. 따라서, 리튬이차전지의 고온 사이클 특성 및 저온 출력을 향상시키기 위해서는, 반드시 리튬이차전지의 음극에 견고한 SEI 피막을 형성하여야만 한다.
- <6> 또한, 리튬이차전지는 일반적으로 고온 사이클시 양극 표면이 분해되거나 전해액의 산화 반응이 일어나 고온 사이클 특성 및 안정성과 고온 저장 특성이 저하되는 문제가 있으므로, 리튬이차전지의 고온 사이클 특성을 향상시키기 위해서는 고온 사이클시 발생하는 양극 표면의 분해와 전해액의 산화 반응을 방지하여야만 한다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

- <7> 본 발명은, 음극에서 견고한 SEI 피막을 형성시키고 고온 사이클시에 양극 표면의 분해 및 전해액의 산화 반응을 방지하여, 리튬이차전지의 고온 사이클 특성 및 저온 출력을 향상시킬 수 있는 전해액 첨가제를 제공하는 것을 그 목적으로 한다.
- <8> 본 발명은 또한, 상기 전해액 첨가제를 포함하는 비수성 전해액 및 리튬이차전지를 제공하는 것을 그 목적으로 한다.

과제 해결수단

- <9> 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제의 달성을 위해 본 발명은, 숙신니트릴(SN) 및 디시아노부텐(DCB)로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나의 니트릴기 함유 화합물 또는 이들의 혼합물; 및 리튬옥살릴디플루오로보레이트(LiODFB);를 포함하여 이루어지는 전해액 첨가제를 제공한다.
- <10> 본 발명은 또한, 숙신니트릴(SN) 및 디시아노부텐(DCB)로 이루어진 군에서 선택되는 니트릴기 함유 화합물 또는 이들의 혼합물과 리튬옥살릴디플루오로보레이트(LiODFB) 포함하여 이루어지는 리튬이차전지용 전해액 첨가제; 비수성 유기용매; 및 리튬염;을 포함하여 이루어지는 비수성 전해액을 제공한다.
- <11> 본 발명은 또한 상기 비수성 전해액; 리튬을 인터칼레이션 및 디인터칼레이션할 수 있는 양극 활물질을 포함하는 양극; 및 리튬을 인터칼레이션 및 디인터칼레이션할 수 있는 음극 활물질을 포함하는 음극;을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지를 제공한다.

효과

- <12> 본 발명의 전해액 첨가제는 숙신니트릴(SN) 또는 디시아노부텐(DCB)과 같은니트릴기 함유 화합물과 리튬옥살릴디플루오로보레이트(LiODFB)를 포함함으로써, 이를 포함하는 리튬이차전지의 초기 충전시 음극에서 견고한 SEI 피막을 형성시키고 고온 사이클시에 양극 표면에서의 분해 및 전해액의 산화 반응을 방지하여, 고온 사이클 특성 및 저온 출력 특성을 향상시킨다. 본 발명의 전해액 첨가제를 포함하는 리튬이차전지는 우수한 고온 사이클 특성 및 저온 출력 특성으로 인해, HEV 등의 고출력용으로 효과적으로 사용될 수 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

- <13> 이하, 본 발명에 대한 이해를 돕기 위해 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.

<14> 본 발명의 전해액 첨가제는 리튬이차전지의 고온 사이클 특성 및 저온 출력 특성을 향상시키기 위하여 리튬이차전지의 전해액에 첨가되는 것으로서, 숙신니트릴(SN) 및 디시아노부텐(DCB)로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나의 니트릴기 함유 화합물 또는 이들의 혼합물; 및 리튬옥살릴디플루오로보레이트(LiODFB)를 포함하여 이루어진다. 숙신니트릴과 디시아노부텐은 각각 하기의 화학식 1 및 화학식 2로 표시되는 화합물로서, 다른 니트릴기 화합물에 비하여 구조적으로 안정하고 전기 화학적 전위창이 넓으므로, 전지 작동전압 범위 내에서 전기화학적으로 안정하다. 특히 디시아노부텐이 갖는 이중결합은 SEI 막 형성에 도움을 준다. 따라서, 이러한 화합물들은 전해액에 첨가되어 고온 사이클에 의한 전해액 산화 반응 및 양극 표면의 분해를 억제하고, 용출된 망간과 착화합물을 효율적으로 형성하여 전지의 고온 성능 향상에 기여한다.

화학식 1



<15>

화학식 2

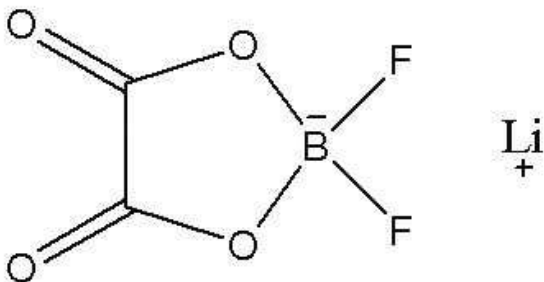


<16>

<17> 그러나, 상기 화합물들은 리튬이차전지의 전해액 첨가제로 함께 사용되는 VC(비닐렌 카보네이트), PS(프로판 셀톤) 등과 같은 물질들의 음극 SEI 피막 형성을 방해하여, 구조적으로 불안정한 SEI 피막이 음극에 형성되며, 이는 곧 리튬이차전지의 고온 성능을 저하시킨다. 또한, 상기 화합물들이 음극 표면에 먼저 반응하여 내부저항이 증가하여 전지의 저온 출력이 감소하게 된다.

<18> 따라서, 본 발명에서는 하기 화학식 3으로 표시되는 리튬옥살릴디플루오로보레이트(LiODFB)를 상기 니트릴기 함유 화합물(또는 화합물들)과 함께 전해액 첨가제로 사용함으로써, 고온 저장 및 사이클 특성과 저온 출력 특성을 향상시킨다. 이는 리튬옥살릴디플루오로보레이트는 상기 니트릴기 함유 화합물들이 음극 활물질 표면에 반응하는 것보다 먼저 음극 활물질 표면에 안정한 SEI 피막을 형성하여, 음극 표면에서 상기 니트릴기 함유 화합물들의 환원을 억제시켜 주어 저온 출력을 향상시키고, 또한 상기 니트릴기 함유 화합물들은 양극 표면의 분해 및 전해액의 산화반응을 억제하여 고온 사이클 성능을 향상시키기 때문이다.

화학식 3



<19>

<20> 이와 같은 본 발명의 전해액 첨가제에 있어서, 리튬옥살릴디플루오로보레이트의 함량은 특별히 제한되지 않으나 상기 니트릴기 함유 화합물 100 중량부에 대하여 100 내지 500 중량부인 것이 바람직하다. 리튬옥살릴디플루오로보레이트의 함량이 100 중량부 미만이면 음극 활물질 표면에 안정한 SEI 피막을 충분히 형성시킬 수 없으며,

500 중량부를 초과하면 전해액과의 부반응으로 가스 발생을 야기시켜 바람직하지 못하다.

- <21> 본 발명의 비수성 전해액은 비수성 유기용매 및 리튬염과 함께 앞서 설명한 바와 같은 본 발명의 전해액 첨가제를 포함한다.
- <22> 상기 비수성 유기용매로는 환형 카보네이트, 선형 카보네이트, 에스테르, 에테르 또는 케톤 등 리튬이차전지의 비수성 유기용매로 사용되는 통상의 용매들이 사용될 수 있으며, 이들은 단독으로 뿐만 아니라 혼용하여 사용될 수 있다. 상기 유기용매들 중 특히 카보네이트계 유기용매가 바람직하게 사용될 수 있는데, 환형 카보네이트로는 에틸렌 카보네이트(EC), 프로필렌카보네이트(PC) 및 부틸렌 카보네이트(BC)가, 선형 카보네이트로는 디메틸 카보네이트(DMC), 디에틸 카보네이트(DEC), 디프로필 카보네이트(DPC), 에틸메틸카보네이트(EMC), 메틸프로필 카보네이트(MPC) 및 에틸프로필 카보네이트(EPC)가 대표적이다.
- <23> 상기 리튬염으로는 LiPF_6 , LiAsF_6 , LiCF_3SO_3 , $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, LiBF_4 , LiBF_6 , LiSbF_6 , $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$, LiAlO_4 , LiAlCl_4 , LiSO_3CF_3 및 LiClO_4 등 리튬이차전지의 전해액에 통상적으로 사용되는 리튬염들이 제한 없이 사용될 수 있으며, 이들은 단독으로 뿐만 아니라 혼용하여 사용될 수 있다. 상기 전해액 첨가제의 함량은 특별히 제한되지 않으나, 비수성 전해액 100 중량부에 대하여 1 내지 6 중량부인 것이 바람직하다. 전해액 첨가제의 함량이 1 중량부 미만인 경우 첨가제의 첨가에 의한 효과가 미미하며, 6 중량부를 초과하는 경우 IR이 증가하고 가스가 발생하는 문제가 있다.
- <24> 본 발명의 리튬이차전지는 양극 및 음극과 함께 상기 본 발명의 비수성 전해액을 포함하여 이루어진다.
- <25> 상기 양극은 리튬을 인터칼레이션 및 디인터칼레이션할 수 있는 양극 활물질을 포함하여 이루어지고, 상기 음극은 리튬을 인터칼레이션 및 디인터칼레이션할 수 있는 음극 활물질을 포함하여 이루어진다. 양극 및 음극 활물질로는 리튬이차전지의 양극 및 음극 활물질로 사용되는 통상의 활물질들이 제한 없이 사용될 수 있으며, 대표적으로 음극 활물질로는 결정질 탄소, 비정질 탄소 또는 탄소 복합체와 같은 탄소계 음극 활물질이 단독으로 또는 혼용하여 사용될 수 있고, 양극 활물질로는 망간계 스피넬(spinel) 활물질 또는 리튬 금속 산화물이 사용될 수 있다. 리튬 금속 산화물 중에는 망간을 함유하는 리튬-망간계 산화물, 리튬-니켈-망간계 산화물, 리튬-망간-코발트계 산화물 및 리튬-니켈-망간-코발트계 산화물 등이 바람직하게 사용될 수 있다. 이들 화합물들로부터 용출된 망간은 상기 전해액 첨가제에 사용되는 니트릴기 함유 화합물과 착화합물을 형성하여 고온 성능 향상에 기여한다.
- <26> 상기한 바와 같은 본 발명의 리튬이차전지는 리튬이온전지, 리튬이온폴리머전지 및 리튬폴리머전지 중 어떤 것으로도 제조되어 사용될 수 있다.
- <27> 이하, 본 발명을 구체적으로 설명하기 위해 실시예를 들어 상세하게 설명하기로 한다. 그러나, 본 발명에 따른 실시예들은 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 아래에서 상술하는 실시예들에 한정되는 것으로 해석되어져서는 안된다. 본 발명의 실시예들은 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 보다 완전하게 설명하기 위해서 제공되어지는 것이다.
- <28> **전지의 제조(실시예1~2 및 비교예 1~4)**
- <29> 양극재로 LiMn_2O_4 와 음극재로 비정질 탄소재를 사용하고, 에틸렌 카보네이트/에틸메틸 카보네이트(EC/EMC) (1:2의 비율)를 용매로 사용하고, 전해액으로 1M LiPF_6 를 사용한 3.5Ah급 HEV용 전지에 있어서 전해액 첨가제를 하기 표 1과 같이 변화시켜가면서 전지를 제조하였다. LiODFB의 첨가시에는 LiPF_6 및 LiODFB의 농도의 합이 1M이 되도록 하였다. 실시예 및 비교예에 따른 첨가제의 총 함량은 비수 전해액 100중량부를 기준으로 2.5중량부를 투입하였고, 첨가제 종류에 따른 혼합비는 표 1에 기재된 바와 같다.

표 1

구분	실시에 1	실시에 2	비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4
첨가제 (합량비)	LiODFB, SN (2.5 : 1)	LiODFB, DCB (2.5 :1.3)	무첨가	VC	SN	VC, SN (1 : 1)

<30>

<31> **성능 평가**

<32> **1) 60℃에서의 고온 저장 후의 용량 및 출력 유지율 측정**

<33> 전지의 내부 저항 측정은 전지의 용량을 50% 방전한 상태에서 5초간 30A, 60A, 90A, 120A의 방전 전류펄스를 가함으로써 측정을 하였다. 전해액 첨가제에 따른 출력 결과를 바탕으로 전지를 50% 충전한 상태의 용량으로 맞춘 후, 60℃에서 고온 저장을 실시하였다. 90일 동안 고온 저장한 후 용량 및 출력의 유지율을 측정하였다[용량 유지율 = (90일 저장후 용량 - 초기 용량)/초기용량].

<34> 실시예 1, 비교예 2~4에 대한 측정 결과를 도 1의 그래프에 나타내었다. 도 1을 참조하면, 60℃의 고온 저장 실험 결과 모든 셀의 초기 2주의 저항 증가율은 비슷하나 SN만 첨가한 비교예 3의 경우에는 시간이 지날수록 저항 증가율이 커진다. VC와 SN을 함께 첨가한 비교예 4의 경우는 VC만을 첨가한 비교예 2의 경우보다 고온 저장 특성이 조금 나빠지는 것을 알 수 있다. 이를 방지하기 위하여 VC대신에 LiODFB를 첨가제로 사용한 실시예 1의 경우 고온 저장후 용량 및 출력 유지율이 개선되었음을 알 수 있다.

<35> **2) 45℃에서의 300 사이클 후의 용량 및 출력 유지율 측정**

<36> 45℃에서 고온 사이클을 실시하여, 300사이클 고온 저장한 후 용량 및 출력의 유지율을 측정하였다[용량 유지율 = (300 사이클후 용량 - 초기 용량)/초기용량].

<37> 실시예 1 및 비교예 2~4에 대한 측정 결과를 도 2의 그래프에 나타내었다. 도 2를 참조하면, 45℃ 사이클 결과에서는 첨가제에 따른 뚜렷한 성능 차이를 보인다. 100 사이클에서부터 LiODFB를 첨가한 실시예 1의 저항 증가율이 LiODFB를 첨가하지 않은 비교예 2~4에 비해 훨씬 낮으며, 300 사이클에서도 그 성능을 유지한다. 용량 유지율 역시 실시예 1의 경우가 비교예 2~4에 비해 훨씬 우수함을 알 수 있다.

<38> **3) -30℃에서의 최대 전류값 등**

<39> -30℃에서 전지의 용량을 50% 방전한 상태에서 5초간 방전 전류펄스를 가해 컷오프 전류 2V에서의 최대 전류값과 저온 전력 및 초기 출력, 내부저항을 측정하였으며(저온 전력=2*최대전류값), 측정 결과는 하기 표 2에 나타내었다.

표 2

	최대전류값	저온 전력	초기 출력	내부 저항
비교예 1	50A	100W	870W	3.72mohm
비교예 2	46A	92W	782W	4.11 mohm
비교예 3	43A	86W	770W	4.15 mohm
비교예 4	41A	82W	750W	4.25 mohm
실시예 1	69A	138W	910W	3.60 mohm
실시예 2	65A	130W	900W	3.63 mohm

<40>

<41> 표 2를 참조하면, 초기 내부저항은 VC 혹은 SN을 첨가함으로써(비교예 2~4) 10% 이상 증가하였으며, 그에 따르는 상온 출력 및 저온 출력도 감소하였다. VC와 SN을 모두 첨가한 비교예 4의 경우에는 각각 첨가했을 때 보다 높은 저항 값을 가진다. 그 반면에 SN과 LiODFB를 함께 첨가한 실시예 1의 경우에는 첨가제를 첨가하지 않은 비교예 1의 저항값보다 낮은 내부저항을 가지며, 상온 및 저온출력도 괄목할 만한 향상을 보였다. 실시예 1에서 SN 대신 DCB를 첨가한 실시예 2의 경우에는 이중결합을 가진 DCB에 의해 SN보다 내부 저항이 조금 상승하였다.

<42> 4) 정리

<43> 상기와 같은 결과로부터, SN 또는 DCB를 LiODFB와 동시에 사용할 경우 SN 또는 DCB만을 첨가한 경우에 비하여 60°C 고온 저장 후 용량 유지율 및 출력 유지율을 각각 90%, 80% 이상으로 크게 개선할 수 있음을 알 수 있다. 또한, 고온 사이클 후 SN 및 VC를 함께 사용한 경우보다 40%이상 성능 향상을 보이며, 저온 출력 역시 SN 및 VC를 함께 사용한 경우에 비해 60%이상의 향상을 보임을 알 수 있다. 따라서, 본 발명에 따르면 전지의 내부 저항 감소 및 저온에서 고출력화를 얻을 수 있음과 동시에 고온 사이클 후 성능 열화를 크게 억제할 수 있음을 알 수 있다.

<44> 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되지 않아야 하며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다.

<45> 따라서, 본 명세서에 기재된 실시예는 본 발명의 가장 바람직한 일 실시예에 불과할 뿐이고 본 발명의 기술적 사상을 모두 대변하는 것은 아니므로, 본 출원시점에 있어서 이들을 대체할 수 있는 다양한 균등물과 변형예들이 있을 수 있음을 이해하여야 한다.

도면의 간단한 설명

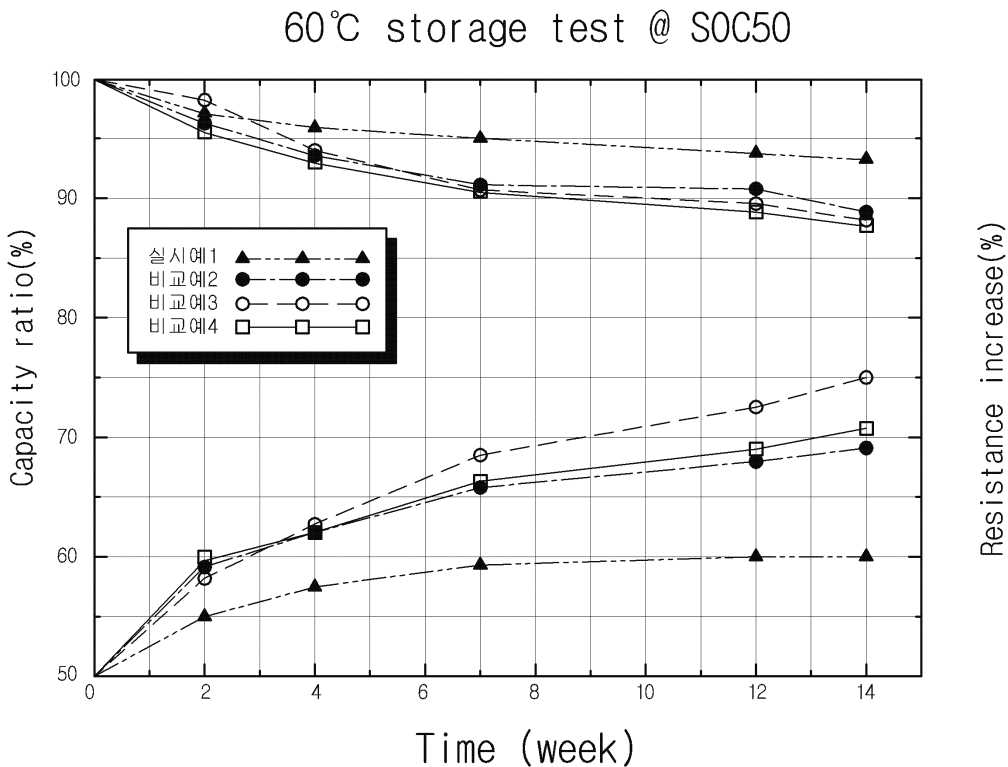
<46> 본 명세서에 첨부되는 다음의 도면들은 본 발명의 바람직한 실시예를 예시하는 것이며, 후술하는 발명의 상세한 설명과 함께 본 발명의 기술사상을 더욱 이해시키는 역할을 하는 것이므로, 본 발명은 그러한 도면에 기재된 사항에만 한정되어 해석되어서는 아니 된다.

<47> 도 1은 실시예 1 및 비교예 2~4에 대한 60°C에서의 고온 저장 후의 내부저항 및 용량 유지율을 측정된 결과를 나타낸 그래프이다.

<48> 도 2는 실시예 1 및 비교예 2~4에 대한 45°C에서의 300 사이클 후의 내부저항 및 용량 유지율을 측정된 결과를 나타낸 그래프이다.

도면

도면1



도면2

