



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0161809
(43) 공개일자 2023년11월28일

- | | |
|--|---|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 10/0567 (2010.01) H01M 10/052 (2010.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
H01M 10/0567 (2013.01)
H01M 10/052 (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2022-0061629</p> <p>(22) 출원일자 2022년05월19일
심사청구일자 없음</p> | <p>(71) 출원인
에스케이이노베이션 주식회사
서울특별시 종로구 종로 26 (서린동)
에스케이온 주식회사
서울특별시 종로구 종로 51 (종로2가, 종로타워빌딩)</p> <p>(72) 발명자
심유진
대전광역시 유성구 엑스포로 325, SK온 (원촌동)
심유나
대전광역시 유성구 엑스포로 325, SK온 (원촌동)</p> <p>(74) 대리인
특허법인리체</p> |
|--|---|

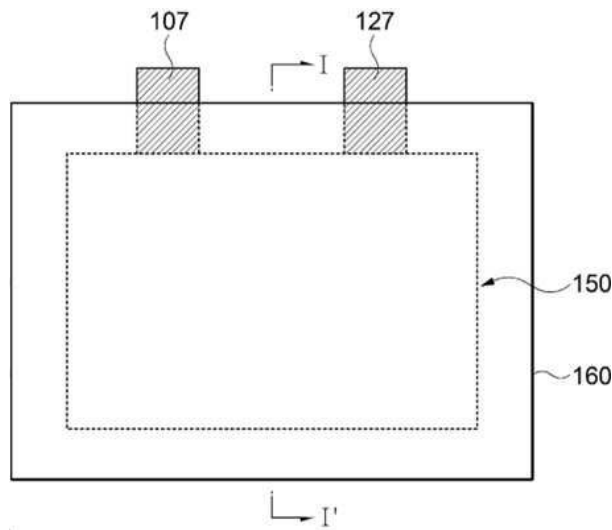
전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 리튬 이차 전지용 전해액 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지

(57) 요약

예시적인 실시예들에 따른 특정 화학식으로 표시되는 화합물을 포함하는 첨가제; 유기 용매; 및 리튬 염을 포함하는 리튬 이차 전지용 전해액이 제공될 수 있다. 이에, 상기 리튬 이차 전지용 전해액을 포함한 리튬 이차 전지는 우수한 고온 특성 및 기타 성능(예를 들어, 초기 저항, 급속 충전 성능, 상온 용량 특성 등)을 제공할 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류
H01M 2300/0037 (2013.01)

명세서

청구범위

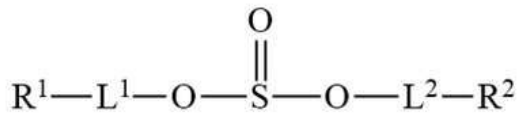
청구항 1

화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 첨가제;

유기 용매; 및

리튬 염을 포함하는, 리튬 이차 전지용 전해액:

[화학식 1]



(화학식 1에서, R^1 및 R^2 는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 C_2-C_8 의 사이클릭 에테르기이며, L^1 및 L^2 는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 C_1-C_5 의 알킬렌기임).

청구항 2

청구항 1에 있어서, 상기 R^1 및 R^2 는 각각 독립적으로 비치환된 C_2-C_5 의 사이클릭 에테르기이며, 상기 L^1 및 L^2 는 각각 독립적으로 비치환된 C_1-C_3 의 알킬렌기인, 리튬 이차 전지용 전해액.

청구항 3

청구항 1에 있어서, 상기 R^1 및 R^2 는 각각 독립적으로 비치환된 C_4 의 사이클릭 에테르기이며, 상기 L^1 및 L^2 는 각각 독립적으로 비치환된 C_1 의 알킬렌기인, 리튬 이차 전지용 전해액.

청구항 4

청구항 1에 있어서, 상기 첨가제는 상기 전해액 총 중량에 대해 0.1 내지 5중량% 포함되는, 리튬 이차 전지용 전해액.

청구항 5

청구항 1에 있어서, 상기 첨가제는 상기 전해액 총 중량에 대해 0.2 내지 2중량% 포함되는, 리튬 이차 전지용 전해액.

청구항 6

청구항 1에 있어서, 상기 유기 용매는 선형 카보네이트계 용매 및 환형 카보네이트계 용매를 포함하는, 리튬 이차 전지용 전해액.

청구항 7

청구항 1에 있어서, 상기 전해액은 고리형 카보네이트계 화합물, 불소 치환된 카보네이트계 화합물, 설통계 화합물, 고리형 설페이트계 화합물 및 포스페이트계 화합물로 구성된 그룹으로부터 선택된 적어도 하나의 보조 첨가제를 더 포함하는, 리튬 이차 전지용 전해액.

청구항 8

청구항 7에 있어서, 상기 보조 첨가제는 상기 전해액 총 중량에 대해 0.05 내지 10중량%로 포함되는, 리튬 이차 전지용 전해액.

청구항 9

청구항 7에 있어서, 상기 보조 첨가제는 상기 전해액 총 중량에 대해 0.1 내지 5중량%로 포함되는, 리튬 이차 전지용 전해액.

청구항 10

청구항 7에 있어서, 상기 전해액 중, 상기 첨가제의 중량에 대한 상기 보조 첨가제의 중량비는 0.1 내지 10인, 리튬 이차 전지용 전해액.

청구항 11

복수의 양극들 및 복수의 음극들이 반복 적층된 전극 조립체;

상기 전극 조립체를 수용하는 케이스; 및

상기 케이스 내에 상기 전극 조립체와 함께 수용되는 청구항 1의 리튬 이차 전지용 전해액을 포함하는, 리튬 이차 전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 리튬 이차 전지용 전해액 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지에 관한 것이다. 보다 상세하게는, 용매 및 전해질 염을 포함하는 리튬 이차 전지용 전해액 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 이차 전지는 충전 및 방전이 반복 가능한 전지로서, 휴대폰, 노트북 PC 등과 같은 휴대용 전자 기기의 동력원으로 널리 적용되고 있다.

[0003] 리튬 이차 전지는 작동 전압 및 단위 중량당 에너지 밀도가 높고, 충전 속도 및 경량화에 유리하다는 점에서 활발히 개발 및 적용되고 있다.

[0004] 예를 들면, 리튬 이차 전지는 양극, 음극 및 상기 양극 및 상기 음극 사이에 개재되는 분리막을 포함하는 전극 조립체, 및 상기 전극 조립체를 함침시키는 전해액을 포함할 수 있다.

[0005] 리튬 이차 전지의 양극용 활물질로서 리튬 금속 산화물이 사용될 수 있다. 상기 리튬 금속 산화물의 예로서 니켈계 리튬 금속 산화물을 들 수 있다.

[0006] 리튬 이차전지의 응용 범위가 확대되면서 보다 긴 수명, 고 용량 및 동작 안정성이 요구되고 있다. 이에 따라, 충방전 반복시에도 균일한 출력, 용량을 제공하는 리튬 이차 전지가 바람직하다.

[0007] 그러나, 충방전 반복에 따라 예를 들면, 양극 활물질로 사용되는 상기 니켈계 리튬 금속 산화물의 표면 손상에 의해 출력, 용량이 감소할 수 있으며, 상기 니켈계 리튬 금속 산화물과 전해질과의 부반응이 야기될 수도 있다. 특히, 리튬 이차 전지는 반복적인 충방전시 및 과충전시 고온 환경에 놓이게 된다. 이 경우, 상술한 문제는 가속화되어, 전지 팽창 현상(전지 내부 가스 발생, 전지 두께 증가), 전지의 내부 저항 증가, 전지의 수명 특성 저하 등이 유발된다.

[0008] 예를 들어, 한국 공개특허공보 제10-2019-0092284호에서는 리튬 이차 전지용 전해액에 첨가제를 부가함으로써, 고온 저장 특성을 개선하고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0009] (특허문헌 0001) 한국 공개특허공보 제10-2019-0092284호

발명의 내용

해결하려는 과제

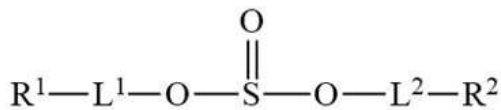
[0010] 본 발명의 일 과제는 우수한 고온 특성 및 기타 성능(예를 들어, 초기 저항, 급속 충전 성능, 상온 용량 특성 등)을 갖는 리튬 이차 전지용 전해액을 제공하는 것이다.

[0011] 본 발명의 일 과제는 우수한 고온 특성 및 기타 성능(예를 들어, 초기 저항, 급속 충전 성능, 상온 용량 특성 등)을 갖는 리튬 이차 전지를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0012] 예시적인 실시예들에 따른 리튬 이차 전지용 전해액은 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 첨가제; 유기 용매; 및 리튬 염을 포함할 수 있다.

[0013] [화학식 1]



[0014]

[0015] 화학식 1에서, 화학식 1에서, R^1 및 R^2 는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 C_2-C_8 의 사이클릭 에테르기이며, L^1 및 L^2 는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 C_1-C_5 의 알킬렌기일 수 있다.

[0016] 일 실시예에 있어서, 상기 R^1 및 R^2 는 각각 독립적으로 비치환된 C_2-C_5 의 사이클릭 에테르기이며, 상기 L^1 및 L^2 는 각각 독립적으로 비치환된 C_1-C_3 의 알킬렌기일 수 있다.

[0017] 일 실시예에 있어서, 상기 R^1 및 R^2 는 각각 독립적으로 비치환된 C_4 의 사이클릭 에테르기이며, 상기 L^1 및 L^2 는 각각 독립적으로 비치환된 C_1 의 알킬렌기일 수 있다.

[0018] 일 실시예에 있어서, 상기 첨가제는 상기 전해액 총 중량에 대해 0.1 내지 5중량% 포함될 수 있다.

[0019] 일 실시예에 있어서, 상기 첨가제는 상기 전해액 총 중량에 대해 0.2 내지 2중량% 포함될 수 있다.

[0020] 일 실시예에 있어서, 상기 유기 용매는 선형 카보네이트계 용매 및 환형 카보네이트계 용매를 포함할 수 있다.

[0021] 일 실시예에 있어서, 상기 전해액은 고리형 카보네이트계 화합물, 불소 치환된 카보네이트계 화합물, 설통계 화합물, 고리형 설페이트계 화합물 및 포스페이트계 화합물로 구성된 그룹으로부터 선택된 적어도 하나의 보조 첨가제를 더 포함할 수 있다.

[0022] 일 실시예에 있어서, 상기 보조 첨가제는 상기 전해액 총 중량에 대해 0.05 내지 10중량%로 포함될 수 있다.

[0023] 일 실시예에 있어서, 상기 보조 첨가제는 상기 전해액 총 중량에 대해 0.1 내지 5중량%로 포함될 수 있다.

[0024] 일 실시예에 있어서 상기 전해액 중, 상기 첨가제의 중량에 대한 상기 보조 첨가제의 중량비는 0.1 내지 10일 수 있다.

[0025] 예시적인 실시예들에 따른 리튬 이차 전지는, 복수의 양극들 및 복수의 음극들이 반복 적층된 전극 조립체; 상기 전극 조립체를 수용하는 케이스; 및 상기 케이스 내에 상기 전극 조립체와 함께 수용되는 상기 리튬 이차 전지용 전해액을 포함할 수 있다.

발명의 효과

[0026] 예시적인 실시예들에 따른 리튬 이차 전지용 전해액용 첨가제를 포함하는 전해액은 전극 표면 상에 견고한 고체 전해질 계면상(SEI; solid electrolyte interphase)을 형성할 수 있다.

[0027] 따라서, 고온 저장 특성(예를 들어, 고온에서 전지의 용량 유지율, 저항 증가 및 두께 증가 방지 효과)이 향상된 리튬 이차 전지를 구현할 수 있다.

[0028] 예시적인 실시예들에 따른 리튬 이차 전지용 전해액은 기타 특성(예를 들어, 초기 저항 감소, 급속 충전 수명 용량 유지율 향상, 저온 용량 및 25℃에서 수명 용량 유지율 향상 효과)도 개선된 리튬 이차 전지를 구현할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0029] 도 1은 예시적인 실시예들에 따른 리튬 이차 전지를 개략적으로 나타낸 평면도이다.

도 2는 예시적인 실시예들에 따른 리튬 이차 전지를 개략적으로 나타낸 단면도이다.

도 3은 일 실시예에 따른 화학식 1-1로 표시되는 첨가제의 H-NMR 결과를 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0030] 본 명세서에서 "~계 화합물"은 "~계 화합물"이 붙여지는 화합물, 및 그 화합물의 유도체를 의미할 수 있다.

[0031] 본 명세서에서 "C_a-C_b"는 "a 내지 b의 탄소(C) 원자 수"를 의미할 수 있다.

<리튬 이차 전지용 전해액>

[0033] 예시적인 실시예들에 따른 리튬 이차 전지용 전해액은 리튬 염; 유기 용매; 및 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 첨가제를 포함할 수 있다.

[0034] 예시적인 실시예들에 따른 리튬 이차 전지용 전해액은 고온 특성 및 기타 특성이 우수한 리튬 이차 전지를 구현할 수 있다.

[0035] 이하, 본 발명의 구성 요소들에 대해 보다 상세히 설명한다.

첨가제

[0037] 예시적인 실시예들에 따른 리튬 이차 전지용 전해액은 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 첨가제를 포함할 수 있다.

[0038] [화학식 1]



[0039] .

[0040] 화학식 1에서, 각각의 R¹ 및 R²는 각각 독립적이며, 서로 동일하거나 상이할 수 있다.

[0041] 예를 들어, R¹은 치환 또는 비치환된 C₂-C₈의 사이클릭 에테르기일 수 있다. 바람직하게는 R¹은 비치환된 C₂-C₅의 사이클릭 에테르기일 수 있고, 더욱 바람직하게는 비치환된 C₄의 사이클릭 에테르기일 수 있다.

[0042] 예를 들어, R²는 치환 또는 비치환된 C₂-C₈의 사이클릭 에테르기일 수 있다. 바람직하게는 R²은 비치환된 C₂-C₅의 사이클릭 에테르기일 수 있고, 더욱 바람직하게는 비치환된 C₄의 사이클릭 에테르기일 수 있다.

[0043] 예를 들어, R¹ 및 R²는 각각 서로 독립적이며, 동일하거나 상이할 수 있다.

[0044] 예를 들어, L¹은 치환 또는 비치환된 C₁-C₅의 알킬렌기일 수 있고, 바람직하게는 L¹은 비치환된 C₁-C₃의 알킬렌기

일 수 있고, 더욱 바람직하게는 L¹은 비치환된 C₁의 알킬렌기일 수 있다.

[0045] 예를 들면, 상기 사이클릭 에테르기는 알킬기로 이루어진 고리 안에 에테르 결합이 포함된 헤테로 사이클릭 화합물을 의미할 수 있다.

[0046] 예를 들면, 상기 알킬기는 알케인(C_nH_{2n+2})으로부터 수소 원자 하나를 제거한다고 가정하면 남아 있는 부분적인 구조를 의미할 수 있다. 예를 들면, CH₃-CH₂-CH₂-는 프로필(propyl)기를 의미할 수 있다.

[0047] 예를 들면, 상기 알킬렌기는 알케인(-C_nH_{2n}-)의 양말단 탄소 원자에서 각각 하나의 수소 원자가 이탈된 형태를 의미할 수 있다. 예를 들면, -CH₂-CH₂-CH₂-은 프로필렌(propylene)기를 의미할 수 있다.

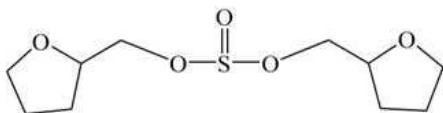
[0048] 예를 들면, 상기 에테르는 두개의 탄소가 같은 산소 원자에 결합된 화합물을 의미할 수 있다. 예를 들면, CH₃-O-CH₃은 디메틸에테르를 의미할 수 있다.

[0049] 예를 들면, "치환된"의 의미는 상기 알킬렌기의 수소 원자가 치환기로 치환됨으로써, 상기 알킬렌기의 탄소 원자에 치환기가 더 결합되어 있을 수 있다는 의미일 수 있다. 예를 들면, 상기 치환기는 할로젠, C₁-C₆의 알킬기, C₂-C₆의 알케닐기, 아미노기, C₁-C₆의 알콕시기, C₃-C₇의 시클로알킬기 및 5-7각의 헤테로시클로알킬기 중 적어도 하나일 수 있다. 일부 실시예들에서, 상기 치환기는 할로젠 또는 C₁-C₆의 알킬기일 수 있다.

[0050] 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 첨가제를 이차 전지용 전해액에 포함하는 경우, 예를 들어, 고리형 에테르기의 분해 반응을 통해 전극 상에 비교적 저항이 저감된 피막을 형성시킬 수 있다. 바람직하게는 음극 상에 SEI를 형성시킬 수 있다. 따라서, 유기 용매의 분해를 효과적으로 방지할 수 있고, 가스 발생 및 전지 두께 증가를 현저히 감소시킬 수 있다. 또한 비교적 저항이 저감된 피막은 초기 저항이 높아지는 것을 방지할 수 있고, 이는 리튬 이온 이온의 이동성을 높여 급속충전 성능을 현저히 향상시킬 수 있다. 다시 말해, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 첨가제를 이차 전지용 전해액에 포함하는 경우, 고온 저장 특성과 함께 상온 특성 및 초기 저항 특성을 개선시킬 수 있다.

[0051] 일 실시예에 있어서, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 Bis((tetrahydrofuran-2-yl)methyl) sulfite을 포함할 수 있다. 예를 들어, Bis((tetrahydrofuran-2-yl)methyl) sulfite는 화학식 1-1로 표기될 수 있다.

[0052] [화학식 1-1]



[0053]

[0054] 예를 들어, Bis((tetrahydrofuran-2-yl)methyl) sulfite가 이차 전지의 전해액 첨가제로 포함하는 경우, 셀과 이트기에 의해 음극 상에 안정적인 SEI 막을 형성할 수 있어 고온 저장 특성이 향상된 리튬 이차 전지를 구현할 수 있다. 또한, 전해액과 음극과의 반응에 의한 전해액의 분해를 억제하여 가스 발생 저감시킬 수 있다.

[0055] 특히, 고리형 에테르기 분해 반응을 통해 비교적 저항이 저감된 피막 형성을 유도하여, 기존 고온 저장 특성을 제공하는 첨가제에 비해 초기 저항값, 급속 충전 특성 및 상온 수명, 저온 특성 등의 기타 특성도 함께 개선시킬 수 있다.

[0056] 일 실시예에 있어서, 충분한 패시베이션 및 안정적인 SEI 막 형성을 고려하여 상기 첨가제 함량은 전해액 총 중량에 대해 0.1중량% 이상, 0.2중량% 이상, 0.3중량% 이상, 0.4중량% 이상, 0.5중량% 이상 또는 1중량% 이상으로 조절될 수 있다. 또한, 전해액에서의 리튬 이온 이동 및 활물질 활성을 고려하여, 첨가제의 함량은 전해액 총 중량에 대해 10중량% 이하, 9중량% 이하, 7중량% 이하, 6중량% 이하, 5중량% 이하, 4.5중량% 이하, 4중량% 이하, 3.5중량% 이하, 3중량% 이하 또는 2중량% 이하로 조절될 수 있다.

[0057] 바람직한 일 실시예에 있어서, 상기 첨가제의 함량은 0.1 내지 5중량%, 보다 바람직하게는 0.2 내지 2중량%일 수 있다. 상기 범위 내에서, 상술한 음극의 패시베이션을 충분히 구현하면서, 리튬 이온의 이동 및 양극 활물질의 활성을 지나치게 저해하지 않으며, 고온에서 우수한 용량 유지율 및 전지 두께 및 저항 증가 방지 효과를 개선할 수 있다.

[0058] **보조 첨가제**

[0059] 예시적인 실시예들에 따른 리튬 이차 전지용 전해액은, 상술한 첨가제와 함께, 보조 첨가제를 더 포함할 수 있다.

[0060] 일 실시예에 있어서, 상기 보조 첨가제는 예를 들어, 고리형 카보네이트계 화합물, 불소 치환된 카보네이트계 화합물, 설통계 화합물, 고리형 설페이트계 화합물 및 포스페이트계 화합물을 포함할 수 있다.

[0061] 일 실시예에 있어서, 상기 보조 첨가제의 함량은 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 메인 첨가제와의 작용을 고려하여 예를 들면, 상기 비수 전해액 총 중량 중 10중량% 이하, 9중량% 이하, 8중량% 이하, 7중량% 이하, 6중량% 이하, 5중량% 이하, 4중량% 이하, 3중량% 이하, 2중량% 이하, 1중량% 이하로 조절될 수 있다. 또한, 상기 보조 첨가제의 함량은 SEI막 안정화를 고려하여 0.01중량% 이상, 0.02중량% 이상, 0.03중량% 이상, 0.05중량% 이상, 0.1중량% 이상, 0.2중량% 이상, 0.3중량% 이상, 0.4중량% 이상 또는 0.5중량% 이상으로 조절될 수 있다.

[0062] 바람직하게 상기 보조 첨가제는 상기 비수 전해액 총 중량 중 약 0.05 내지 10중량%, 보다 바람직하게는 0.1 내지 5중량%의 함량으로 포함될 수 있다. 상기 범위 내에서 메인 첨가제의 역할을 저해하지 않으면서, 전극보호 피막의 내구성을 증진할 수 있고, 고온 저장 특성 및 기타 특성을 향상시키는데 도움을 줄 수 있다.

[0063] 일 실시예에 있어서, 상기 전해액 중 상기 첨가제의 중량에 대한 상기 보조 첨가제의 중량비는 0.1 내지 10인, 1 초과 10 이하, 5 내지 10이하일 수 있다. 이 경우, 메인 첨가제와 보조 첨가제의 상호 작용으로 고온 저장 특성과 함께 사이클 특성이 보다 향상된 리튬 이차 전지를 구현할 수 있다.

[0064] 상기 고리형 카보네이트계 화합물은 비닐렌 카보네이트(vinylene carbonate, VC), 비닐 에틸렌 카보네이트(vinyl ethylene carbonate, VEC) 등을 포함할 수 있다.

[0065] 상기 불소 치환된 고리형 카보네이트계 화합물은 플로로에틸렌 카보네이트(fluoroethylene carbonate, FEC)를 포함할 수 있다.

[0066] 상기 설통계 화합물은 1,3-프로판 설통(1,3-propane sultone), 1,3-프로펜 설통(1,3-propene sultone), 1,4-부탄 설통(1,4-butane sultone) 등을 포함할 수 있다.

[0067] 상기 고리형 설페이트계 화합물은 1,2-에틸렌 설페이트(1,2-ethylene sulfate), 1,2-프로필렌 설페이트(1,2-propylene sulfate) 등을 포함할 수 있다.

[0068] 상기 포스페이트계 화합물은 옥살레이토포스페이트계 화합물로 리튬 비스(옥살레이토)포 스페이트를 포함할 수 있다.

[0069] 바람직한 일 실시예에 있어서, 상기 보조 첨가제로서 불소 치환된 고리형 카보네이트계 화합물, 설통계 화합물, 고리형 설페이트계 화합물 및 옥살레이토포스페이트계 화합물을 함께 사용할 수 있다.

[0070] 상기 보조 첨가제를 추가함에 따라 전극의 내구성, 안정성을 보다 증진시킬 수 있다. 상기 보조 첨가제는 리튬 이온의 전해액 내 이동을 저해하지 않는 범위 내에서 적절한 함량으로 포함될 수 있다.

[0071] **유기 용매 및 리튬 염**

[0072] 상기 유기 용매는, 예를 들면, 상기 리튬 염, 상기 첨가제 및 상기 보조 첨가제에 대해 충분한 용해도를 가지며, 전지 내에서 반응성을 갖지 않는 유기 화합물을 포함할 수 있다.

[0073] 예를 들면, 상기 유기 용매는 카보네이트계 용매, 에스테르계 용매, 에테르계 용매, 케톤계 용매, 알코올계 용매 및 비양성자성 용매 중 적어도 하나를 포함할 수 있다.

[0074] 일 실시예에 있어서, 상기 유기 용매는 카보네이트계 용매를 포함할 수 있다.

[0075] 일부 실시예들에서, 상기 카보네이트계 용매는 선형 카보네이트계 용매 및 환형 카보네이트계 용매를 포함할 수 있다.

[0076] 예를 들면, 상기 선형 카보네이트계 용매는 디메틸카보네이트(DMC; dimethyl carbonate), 에틸메틸카보네이트(EMC; ethyl methyl carbonate), 디에틸카보네이트(DEC; diethyl carbonate), 메틸프로필카보네이트(methyl propyl carbonate), 에틸프로필카보네이트(ethyl propyl carbonate) 및 디프로필카보네이트(dipropyl carbonate) 중 적어도 하나를 포함할 수 있다.

- [0077] 예를 들면, 상기 환형 카보네이트계 용매는 에틸렌카보네이트(EC; ethylene carbonate), 프로필렌카보네이트(PC; propylene carbonate) 및 부틸렌 카보네이트(butylene carbonate) 중 적어도 하나를 포함할 수 있다.
- [0078] 일부 실시예들에서, 상기 유기 용매는 부피를 기준으로, 상기 선형 카보네이트계 용매를 상기 환형 카보네이트계 용매보다 더 많이 포함할 수 있다.
- [0079] 예를 들면, 상기 선형 카보네이트계 용매 및 환형 카보네이트계 용매의 혼합 부피비는 1:1 내지 9:1일 수 있으며, 바람직하게는 1.5:1 내지 4:1일 수 있다.
- [0080] 예를 들면, 상기 에스테르계 용매는 메틸 아세테이트(MA; methyl acetate, 에틸 아세테이트(EA; ethyl acetate), n-프로필 아세테이트(n-PA; n-propyl acetate), 1,1-디메틸에틸 아세테이트(DMEA; 1,1-dimethylethyl acetate), 메틸 프로피오네이트(MP; methyl propionate) 및 에틸 프로피오네이트(EP; ethyl propionate) 중 적어도 하나를 포함할 수 있다.
- [0081] 예를 들면, 상기 에테르계 용매는 디부틸에테르(dibutyl ether), 테트라에틸렌글리콜 디메틸에테르(TEGDME; tetraethylene glycol dimethyl ether), 디에틸렌글리콜 디메틸에테르(DEGDME; diethylene glycol dimethyl ether), 디메톡시에탄(dimethoxyethane), 테트라히드로퓨란(THF; tetrahydrofuran) 및 2-메틸테트라히드로퓨란(2-methyltetrahydrofuran) 중 적어도 하나를 포함할 수 있다.
- [0082] 예를 들면, 상기 케톤계 용매는 시클로헥사논(cyclohexanone)을 포함할 수 있다.
- [0083] 예를 들면, 상기 알코올계 용매는 에틸 알코올(ethyl alcohol) 및 이소프로필 알코올(isopropyl alcohol) 중 적어도 하나를 포함할 수 있다.
- [0084] 예를 들면, 상기 비양성자성 용매는 니트릴계 용매, 아미드계 용매(예를 들어, 디메틸포름아미드) 및 디옥솔란계 용매(예를 들어, 1,3-디옥솔란), 설폴란(sulfolane)계 용매 중 적어도 하나를 포함할 수 있다.
- [0085] 상기 전해질은 리튬 염을 포함하며, 상기 리튬 염은 Li^+X^- 로 표현될 수 있다.
- [0086] 예를 들면, 상기 리튬 염의 음이온(X^-)은 F^- , Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , $N(CN)_2^-$, BF_4^- , ClO_4^- , PF_6^- , $(CF_3)_2PF_4^-$, $(CF_3)_3PF_3^-$, $(CF_3)_4PF_2^-$, $(CF_3)_5PF^-$, $(CF_3)_6P^-$, $CF_3SO_3^-$, $CF_3CF_2SO_3^-$, $(CF_3SO_2)_2N^-$, $(FSO_2)_2N^-$, $CF_3CF_2(CF_3)_2CO^-$, $(CF_3SO_2)_2CH^-$, $(SF_5)_3C^-$, $(CF_3SO_2)_3C^-$, $CF_3(CF_2)_7SO_3^-$, $CF_3CO_2^-$, $CH_3CO_2^-$, SCN^- 및 $(CF_3CF_2SO_2)_2N^-$ 등에서 선택되는 어느 하나 일 수 있다.
- [0087] 일부 실시예들에서, 상기 리튬 염은 $LiBF_4$ 및 $LiPF_6$ 중 적어도 하나를 포함할 수 있다.
- [0088] 일 실시예에 있어서, 상기 리튬 염은 상기 유기 용매에 대해 0.01 내지 5M, 보다 좋게는 0.01 내지 2M의 농도로 포함될 수 있다. 상기 농도 범위 내에서 전지의 충방전시 리튬 이온 및/또는 전자의 원활히 이동될 수 있다.
- [0089] <리튬 이차 전지>
- [0090] 예시적인 실시예들에 따른 리튬 이차 전지는, 양극; 음극; 상기 양극 및 상기 음극 사이에 개재되는 분리막; 및 유기 용매 및 리튬 염을 포함하는 전해액을 포함할 수 있다.
- [0091] 이하, 도면을 참조하여 예시적인 실시예들에 따른 리튬 이차 전지에 대해 보다 상세히 설명한다. 도 1 및 2는 각각 예시적인 실시예들에 따른 리튬 이차 전지를 나타내는 개략적인 평면도 및 단면도이다. 도 2는 도 1의 I-I' 라인을 따라 절단한 단면도이다.
- [0092] 도 1 및 2를 참조하면, 리튬 이차 전지는 양극(100) 및 양극(100)과 대향하는 음극(130)을 포함할 수 있다.
- [0093] 예를 들면, 양극(100)은 양극 집전체(105) 및 양극 집전체(105) 상의 양극 활물질층(110)을 포함할 수 있다.
- [0094] 예를 들면, 양극 활물질층(110)은 양극 활물질, 필요에 따라, 양극 바인더 및 도전제를 포함할 수 있다.
- [0095] 예를 들면, 양극(100)은 양극 활물질, 양극 바인더, 도전제, 분산매 등을 혼합 및 교반하여 양극 슬러리를 제조한 후, 상기 양극 슬러리를 양극 집전체(105) 상에 도포, 건조 및 압연하여 제조될 수 있다.
- [0096] 예를 들면, 양극 집전체(105)는 스테인레스강, 니켈, 알루미늄, 티탄, 구리 또는 이들의 합금을 포함할 수 있다.

- [0097] 예를 들면, 상기 양극 활물질은 리튬 이온의 가역적인 삽입 및 탈리가 가능한 리튬 금속 산화물 입자를 포함할 수 있다.
- [0098] 일 실시예에 있어서, 상기 양극 활물질은 니켈을 포함하는 리튬 금속 산화물 입자를 포함할 수 있다.
- [0099] 일부 실시예들에서, 상기 리튬 금속 산화물 입자는 리튬 및 산소를 제외한 전체 원소 총 몰수에 대해 니켈을 80 몰% 이상 포함할 수 있다. 이 경우, 고용량을 갖는 리튬 이차 전지를 구현할 수 있다.
- [0100] 일부 실시예들에서, 상기 리튬 금속 산화물 입자는 리튬 및 산소를 제외한 전체 원소 총 몰수에 대해 니켈을 83 몰% 이상, 85몰% 이상, 90몰% 이상, 또는 95몰% 이상 포함할 수 있다.
- [0101] 일부 실시예들에서, 상기 리튬 금속 산화물 입자는 코발트 및 망간 중 적어도 하나를 더 포함할 수 있다.
- [0102] 일부 실시예들에서, 상기 리튬 금속 산화물 입자는 코발트 및 망간을 더 포함할 수 있다. 이 경우, 출력 특성 및 관통 안정성 등이 우수한 리튬 이차 전지를 구현할 수 있다.
- [0103] 일 실시예에 있어서, 상기 리튬 금속 산화물 입자는 하기 화학식 2로 표시될 수 있다.
- [0104] [화학식 2]
- [0105] $Li_xNi_{(1-a-b)}Co_aM_bO_y$
- [0106] 예를 들면, 화학식 2에서, M은 Al, Zr, Ti, Cr, B, Mg, Mn, Ba, Si, Y, W 및 Sr 중 적어도 하나이고, $0.9 \leq x \leq 1.2$, $1.9 \leq y \leq 2.1$, $0 \leq a+b \leq 0.5$ 일 수 있다.
- [0107] 일부 실시예들에서, $a+b$ 는 $0 < a+b \leq 0.4$, $0 < a+b \leq 0.3$, $0 < a+b \leq 0.2$, $0 < a+b \leq 0.17$, $0 < a+b \leq 0.15$, $0 < a+b \leq 0.12$, $0 < a+b \leq 0.1$ 일 수 있다.
- [0108] 일 실시예에 있어서, 상기 리튬 금속 산화물 입자는 코팅 원소 또는 도핑 원소를 더 포함할 수 있다. 예를 들면, 상기 코팅 원소 또는 도핑 원소는 Al, Ti, Ba, Zr, Si, B, Mg, P, Sr, W, La 또는 이들의 합금 혹은 이들의 산화물을 포함할 수 있다. 이 경우, 수명 특성이 보다 향상된 리튬 이차 전지를 구현할 수 있다.
- [0109] 예를 들면, 상기 양극 바인더는 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF; polyvinylidene fluoride, 비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 코폴리머(PVDF-co-HFP), 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile), 폴리메틸메타크릴레이트(polymethylmethacrylate) 등의 유기계 바인더; 스티렌-부타디엔 러버(SBR) 등의 수계 바인더를 포함할 수 있다. 또한, 예를 들면, 상기 양극 바인더는 카르복시메틸 셀룰로오스(CMC)와 같은 증점제와 함께 사용될 수도 있다.
- [0110] 예를 들면, 상기 도전재는 흑연, 카본 블랙, 그래핀, 탄소 나노 튜브 등의 탄소계열 도전재; 주석, 산화주석, 산화티타늄; $LaSrCoO_3$, $LaSrMnO_3$ 등의 페로브스카이트(perovskite) 물질 등의 금속 계열 도전재를 포함할 수 있다.
- [0111] 예를 들면, 음극(130)은 음극 집전체(125) 및 음극 집전체(125) 상의 음극 활물질층(120)을 포함할 수 있다.
- [0112] 예를 들면, 음극 활물질층(120)은 음극 활물질, 필요에 따라, 음극 바인더 및 도전재를 포함할 수 있다.
- [0113] 예를 들면, 음극(130)은 음극 활물질, 음극 바인더, 도전재, 용매 등을 혼합 및 교반하여 음극 슬러리를 제조한 후, 상기 음극 슬러리를 음극 집전체(125) 상에 도포, 건조 및 압연하여 제조될 수 있다.
- [0114] 예를 들면, 음극 집전체(125)는 금, 스테인레스강, 니켈, 알루미늄, 티탄, 구리 또는 이들의 합금을 포함할 수 있으며, 보다 좋게는, 구리 또는 구리 합금을 포함할 수 있다.
- [0115] 를 들면, 상기 음극 활물질은 리튬 이온을 흡장 및 탈리할 수 있는 물질일 수 있다. 예를 들면, 상기 음극 활물질은 리튬 합금, 탄소계 물질, 실리콘계 물질 등을 포함할 수 있다.
- [0116] 예를 들면, 상기 리튬 합금은 알루미늄, 아연, 비스무스, 카드뮴, 안티몬, 실리콘, 납, 주석, 갈륨, 인듐 등의 금속 원소를 포함할 수 있다.
- [0117] 예를 들면, 상기 탄소계 물질은 결정질 탄소, 비정질 탄소, 탄소 복합체, 탄소 섬유 등을 포함할 수 있다.
- [0118] 예를 들면, 상기 비정질 탄소는 하드카본, 코크스, 1500°C 이하에서 소성한 메조카본 마이크로비드(MCMB; mesocarbon microbead), 메조페이스피치계 탄소섬유(MPCF; mesophase pitch-based carbon fiber) 등일 수

있다. 상기 결정질 탄소는, 예를 들면, 천연흑연, 흑연화 코크스, 흑연화 MCMB, 흑연화 MPCF 등일 수 있다.

- [0119] 일 실시예에 있어서, 상기 음극 활물질은 실리콘계 물질을 포함할 수 있다. 예를 들면, 상기 실리콘계 물질은 Si, SiO_x(0<x<2), Si/C, SiO/C, Si-Metal 등을 포함할 수 있다. 이 경우, 고용량을 갖는 리튬 이차 전지를 구현할 수 있다.
- [0120] 예를 들면, 음극 활물질이 실리콘계 물질을 포함하는 경우, 반복적인 충방전시 전지 두께가 증가하는 문제가 있을 수 있다. 예시적인 실시예들에 따른 리튬 이차 전지는 상술한 전해액을 포함하여 전지 두께 증가율을 완화할 수 있다.
- [0121] 일부 실시예들에서, 상기 음극 활물질 중 실리콘 활물질의 함량은 1 내지 20중량%, 1 내지 15중량% 또는 1 내지 10중량% 포함할 수 있다.
- [0122] 상기 음극 바인더 및 도전제는 상술한 양극 바인더 및 도전제와 실질적으로 동일하거나 유사한 물질일 수 있다. 예를 들면, 상기 음극 바인더는 스티렌-부타디엔 러버(SBR) 등의 수계 바인더일 수 있다. 또한, 예를 들면, 상기 음극 바인더는 카르복시메틸 셀룰로오스(CMC)와 같은 증점제와 함께 사용될 수 있다.
- [0123] 예를 들면, 양극(100) 및 음극(130) 사이에 분리막(140)이 개재될 수 있다.
- [0124] 일부 실시예들에서, 음극(130)의 면적은 양극(100)의 면적보다 클 수 있다. 이 경우, 양극(100)으로부터 생성된 리튬 이온이 중간에 석출되지 않고 음극(130)으로 원활히 이동될 수 있다.
- [0125] 예를 들면, 분리막(140)은 에틸렌 단독중합체, 프로필렌 단독중합체, 에틸렌/부텐 공중합체, 에틸렌/헥센 공중합체, 에틸렌/메타크릴레이트 공중합체 등과 같은, 폴리올레핀계 고분자로 제조한 다공성 고분자 필름을 포함할 수 있다. 또한, 예를 들면, 분리막(140)은 고용점의 유리 섬유, 폴리에틸렌테레프탈레이트 섬유 등으로 형성된 부직포를 포함할 수 있다.
- [0126] 예를 들면, 양극(100), 음극(130) 및 분리막(140)을 포함하여 전극 셀이 형성될 수 있다.
- [0127] 예를 들면, 복수의 전극 셀들이 적층되어 전극 조립체(150)가 형성될 수 있다. 예를 들면, 분리막(140)의 권취(winding), 적층(lamination), 지그재그-접음(z-folding) 등에 의해 전극 조립체(150)가 형성될 수 있다.
- [0128] 예시적인 실시예들에 따른 리튬 이차 전지는 양극(100)과 연결되며, 케이스(160)의 외부로 돌출되는 양극 리드(107); 및 음극(130)과 연결되며, 케이스(160)의 외부로 돌출되는 음극 리드(127)를 포함할 수 있다.
- [0129] 예를 들면, 양극(100)과 양극 리드(107)는 전기적으로 연결되어 있을 수 있다. 마찬가지로, 음극(130)과 음극 리드(127)은 전기적으로 연결되어 있을 수 있다.
- [0130] 예를 들면, 양극 리드(107)는 양극 집전체(105)와 전기적으로 연결될 수 있다. 또한, 음극 리드(130)는 음극 집전체(125)와 전기적으로 연결될 수 있다.
- [0131] 예를 들면, 양극 집전체(105)는 일측에 돌출부(양극 탭, 미도시)를 포함할 수 있다. 상기 양극 탭 상에는 양극 활물질층(110)이 형성되어 있지 않을 수 있다. 상기 양극 탭은 양극 집전체(105)와 일체이거나, 용접 등에 의해 연결되어 있을 수 있다. 상기 양극 탭을 통해 양극 집전체(105) 및 양극 리드(107)가 전기적으로 연결되어 있을 수 있다.
- [0132] 마찬가지로, 음극 집전체(125)는 일측에 돌출부(음극 탭, 미도시)를 포함할 수 있다. 상기 음극 탭 상에는 음극 활물질층(120)이 형성되어 있지 않을 수 있다. 상기 음극 탭은 음극 집전체(125)와 일체이거나, 용접 등에 의해 연결되어 있을 수 있다. 상기 음극 탭을 통해 음극 집전체(125) 및 음극 리드(127)가 전기적으로 연결되어 있을 수 있다.
- [0133] 일 실시예에 있어서, 전극 조립체(150)는 복수의 양극들 및 복수의 음극들을 포함할 수 있다. 예를 들면, 복수의 양극들 및 음극들은 서로 교대로 배치될 수 있고, 양극 및 음극 사이 사이에 분리막이 개재될 수 있다. 이에 따라, 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차 전지는 상기 복수의 양극들 및 복수의 음극들 각각으로부터 돌출된 복수의 양극 탭들 및 복수의 음극 탭들을 포함할 수 있다.
- [0134] 일 실시예에 있어서, 상기 양극 탭들(또는, 음극 탭들)은 적층, 압착 및 용접되어 양극 탭 적층체(또는, 음극 탭 적층체)를 형성할 수 있다. 상기 양극 탭 적층체는 양극 리드(107)과 전기적으로 연결될 수 있다. 또한, 상기 음극 탭 적층체는 음극 리드(127)과 전기적으로 연결될 수 있다.

[0135] 예를 들면, 전극 조립체(150) 및 상술한 전해액이 케이스(160) 내에 함께 수용되어 리튬 이차 전지를 형성할 수 있다.

[0136] 상기 리튬 이차 전지는 예를 들면, 원통형, 각형, 파우치(pouch)형 또는 코인(coin)형 등으로 제조될 수 있다.

[0137] 이하, 본 발명의 바람직한 실시예 및 비교예를 기재한다. 그러나 하기 실시예는 본 발명의 바람직한 일 실시예일 뿐 본 발명이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0138] <실시예 및 비교예>

[0139] (1) 첨가제(화학식 1-1)의 합성예

[0140] 둥근바닥플라스크에 다이클로로메테인(100mL)과 테트라하이드로피루릴 알코올(25.7g, 252mmol), 트리에틸아민(25.6g, 253mmol)을 순서대로 투입 후 0°C로 냉각하였다. 혼합물에 티오닐 클로라이드(9.15mL, 126mmol)을 2시간 동안 천천히 첨가하고, 투입이 완료된 후 상온으로 승온하여 2시간 추가 교반하였다. 반응 완료 후 암모늄클로라이드 포화 수용액 50mL에 반응 혼합물을 천천히 적가하여 유기층을 분리하고 증류수 50mL로 2회 추가 세척하였다. 황산 나트륨 처리하여 수분을 제거한 유기층은 용매를 건조한 후 실리카 컬럼을 통해 정제하여 연노랑 액체(Bis((tetrahydrofuran-2-yl)methyl) sulfite) 24g을 수득하였다(수득률 76%). 이에 대한 H-NMR 결과는 다음과 같다.

[0141] ¹H-NMR(CDCl₃, 600MHz): 4.11(m, 2H), 4.07d, 1H), 3.98(d, 2H), 3.85(m, 3H), 3.77(q, 2H), 1.98(m, 2H), 1.88(m, 4H), 1.66(m, 2H)이에 대한 H-NMR 결과를 도 3에 기재하였다.

[0142] (2) 전해액의 제조

[0143] 1 M의 LiPF₆ 용액(25:75 부피 비의 EC/EMC 혼합 용매)을 준비하였다.

[0144] 상기 LiPF₆ 용액에 전해액 총 중량을 기준으로, 하기 표 1에 기재된 함량(중량%)으로 첨가제 및 보조 첨가제를 투입 및 혼합하여, 실시예들 및 비교예들의 전해액을 제조하였다.

[0145] (3) 리튬 이차 전지 샘플의 제조

[0146] Li[Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}]O₂, 카본 블랙 및 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF)를 98:1:1의 중량비로 NMP에 분산시켜 양극 슬러리를 제조하였다.

[0147] 상기 양극 슬러리를 두께 12 μ m의 알루미늄 호일에 균일하게 도포하고, 건조 및 압연하여 양극을 제조하였다.

[0148] 인조 흑연, 천연 흑연을 7:3의 중량비로 혼합한 음극 활물질, 도전제, 스티렌-부타디엔 러버(SBR) 및 카르복시메틸 셀룰로오스(CMC)를 96:3:1:1의 중량비로 물에 분산시켜 음극 슬러리를 제조하였다. 상기 음극 슬러리를 두께 8 μ m의 구리 호일에 균일하게 도포하고, 건조 및 압연하여 음극을 제조하였다.

[0149] 제조된 양극들 및 음극들을 교대로 반복 적층(stack)하되, 양극 및 음극 사이에 세퍼레이터(두께 13 μ m, 폴리 에틸렌 필름)를 개재하여, 전극 조립체를 제조하였다.

[0150] 파우치 내에 상기 전극 조립체를 수납하고, 상기 (2)에서 제조한 전해액을 주입하고 밀봉하여, 12시간 함침시켜 리튬 이차 전지 샘플을 제조하였다.

표 1

[0151]	첨가제	보조 첨가제(wt%)		
		FEC	PS	PRS
실시예1	BHFSi, 0.2 wt%	1	0.5	-
실시예2	BHFSi, 0.5 wt%	1	0.5	-
실시예3	BHFSi, 1.0 wt%	1	0.5	-
실시예4	BHFSi, 2.0 wt%	1	0.5	-
비교예1	-	1	0.5	0.5
비교예2	-	1	0.5	-

[0152] 표 1에 기재된 성분은 하기와 같다.

- [0153] BHFSi: Bis((tetrahydrofuran-2-yl)methyl) sulfite
- [0154] FEC: Fluoro ethylene carbonate
- [0155] PS: 1,3-Propane sultone
- [0156] PRS: Prop-1-ene-1,3-sultone
- [0157] <실험예>
- [0158] **(1) 고온 저장 특성**
- [0159] **(1-1) 고온 저장 후, 용량 유지율(Ret) 측정**
- [0160] 실시예들 및 비교예들의 리튬 이차 전지를 25℃에서 0.5C CC/CV 충전(4.2V, 0.05C CUT-OFF) 및 0.5C CC 방전(2.7V CUT-OFF)을 3회 반복 진행하여, 3회째 방전 용량 C1을 측정하였다. 충전된 리튬 이차 전지를 60℃에서 12주 동안 보관한 후, 상온에서 30분 동안 추가 방치하고, 0.5C CC 방전(2.75V CUT-OFF)하여 방전 용량 C2를 측정하였다. 용량 유지율을 하기와 같이 계산하여 하기 표 2에 기재하였다.
- [0161] 용량 유지율(%) = $C2/C1 \times 100(\%)$
- [0162] **(1-2) 고온 저장 후, 내부 저항(DCIR) 증가율 측정**
- [0163] 실시예들 및 비교예들의 상온에서 리튬 이차 전지를 25℃에서 0.5C CC/CV 충전(4.2V 0.05C CUT-OFF)한 후, SOC 60까지 0.5C CC 방전하였다. SOC 60 지점에서 C-rate를 0.2C 0.5C, 1C, 1.5C, 2C, 2.5C로 변화시키며 각각 10초 동안 방전 및 보충전하여 DCIR R1을 측정하였다. 충전된 실시예들 및 비교예들의 리튬 이차 전지를 60℃에서 대기 중 노출 조건에서 12주 동안 방치한 후, 상온에서 30분 동안 추가 방치하고, 상술한 방법과 동일하게 DCIR R2를 측정하였다. 내부 저항 증가율은 하기와 같이 계산하였으며, 결과 값은 하기 표 2에 기재하였다.
- [0164] 내부 저항 증가율(%) = $(R2-R1)/R1 \times 100(\%)$
- [0165] **(1-3) 고온 저장 후, 전지의 두께 측정**
- [0166] 실시예들 및 비교예들의 리튬 이차 전지를 25℃에서 0.5C CC/CV 충전(4.2V 0.05C CUT-OFF)한 후, 전지 두께 T1을 측정하였다.
- [0167] 충전된 실시예들 및 비교예들의 리튬 이차 전지를 60℃ 대기 중 노출 조건에서 12주 동안 방치(항온 장치 이용)한 후, 전지 두께 T2를 측정하였다. 전지 두께는 평판 두께 측정 장치(Mitutoyo社, 543-490B)를 이용하여 측정하였다. 전지 두께 증가율은 하기와 같이 계산하였으며, 결과 값은 하기 표 2 및 도 3에 기재하였다.
- [0168] 전지 두께 증가율(%) = $(T2-T1)/T1 \times 100(\%)$
- [0169] **(2) 초기 저항**
- [0170] 실시예들 및 비교예들의 상온에서 리튬 이차 전지를 25℃에서 0.5C CC/CV 충전(4.2V 0.05C CUT-OFF)한 후, SOC 60까지 0.5C CC 방전하였다. SOC 60 지점에서 C-rate를 0.2C 0.5C, 1C, 1.5C, 2C, 2.5C로 변화시키며 각각 10초 동안 방전 및 보충전하여 초기 DCIR을 측정하였다.
- [0171] **(3) 급속충전 수명 용량 유지율**
- [0172] 실시예들 및 비교예들의 리튬 이차 전지를 SOC(State of Charge) 8%까지 0.33C로 충전하고, SOC 8~80% 구간에서 2.5C-2.25C-2C-1.75C-1.5C-1.0C 단계별로 충전하고, SOC 80~100% 구간에서 다시 0.33C로 충전(4.2V, 0.05C cut-off)한 후, 0.33C로 2.7V까지 CC 방전하였다.
- [0173] 1회째 방전 용량 A1을 측정하고, 상기 충전 및 방전을 100회 반복 진행하여, 100회째 방전 용량 A2를 측정하였다.
- [0174] 급속 충전 용량 유지율은 하기 식과 같이 계산하였다.
- [0175] 급속 충전 용량 유지율(%) = $A2/A1 \times 100(\%)$
- [0176] **(4) 저온 용량**
- [0177] 실시예들 및 비교예들의 리튬 이차 전지를 25℃에서 0.5C CC/CV 충전(4.2V, 0.05C CUT-OFF) 후, -10℃에서 4시

간 방전 후 0.5C CC 방전(2.7V CUT-OFF)하여 방전 용량(mAh)을 측정하였다.

[0178] (5) 25℃ 수명 용량 유지율

[0179] 실시예들 및 비교예들의 리튬 이차 전지를 25℃에서 0.5C CC/CV 충전(4.2V, 0.05C CUT-OFF) 및 0.5C CC 방전 (2.7V CUT-OFF)을 500회 반복한다. 이때 1회째 방전 용량을 C라고 하고, 500회째 방전 용량을 1회째 방전 용량으로 나누어서 수명 중 용량 유지율을 측정하였다.

표 2

[0180]

	고온 저장 성능		
	Ret. (%)	DCIR 증가율 (%)	두께 증가율 (%)
실시예1	88.0	105.4	83.6
실시예2	88.3	103.1	77.7
실시예3	89.2	107.8	60.2
실시예4	89.3	111.1	65.2
비교예1	88.2	108.6	96.2
비교예2	86.1	115.5	116.4

표 3

[0181]

	기타 성능			
	초기DCIR (mΩ)	급속충전 수명용량유지율 (% , 100cy)	저온 용량 (%)	25℃ 수명 용량 유지율 (%)
실시예1	35.8	95.0	1530	90.7
실시예2	37.3	92.1	1510	91.1
실시예3	38.0	93.2	1508	91.9
실시예4	40.3	92.9	1467	88.9
비교예1	40.5	90.3	1399	86.8
비교예2	35.9	94.8	1525	90.8

[0182] 상기 표 2에서 확인할 수 있듯이, 실시예들의 리튬 이차 전지는 고온 저장 평가(용량 유지율, 저항 증가율 및 두께 증가율)에서 우수한 결과 값을 나타냈다.

[0183] 상기 표 3에서 확인할 수 있듯이, 실시예들의 리튬 이차 전지는 기타 성능(초기 저항, 급속 충전 수명 용량 유지율, 저온 용량, 상온 수명 용량 유지율)에서 양호한 결과 값을 나타냈다.

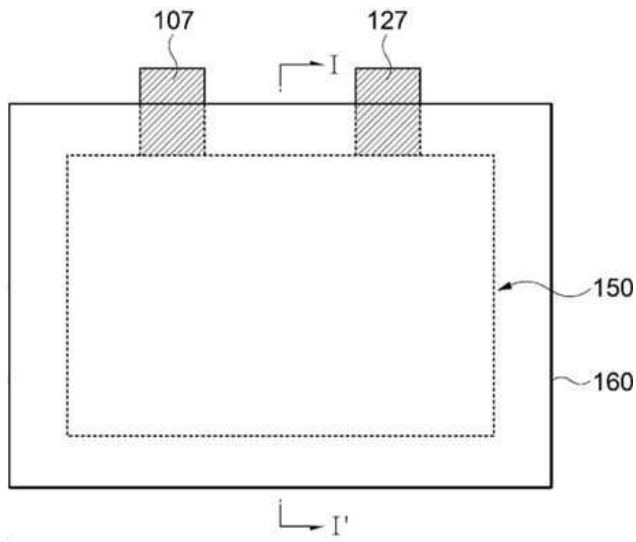
[0184] 또한, 비교예 1 및 비교예 2를 비교하면 PRS를 포함하는 경우 고온 특성을 개선되지만 기타 성능은 열위하는 것을 알 수 있다. 그러나, 실시예들은 고온 저장 성능과 함께 기타 성능도 함께 개선시킬 수 있음을 확인할 수 있다.

부호의 설명

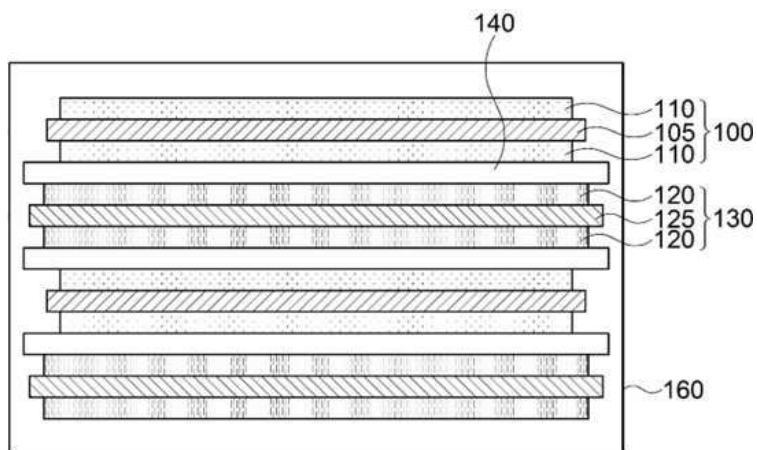
- [0185]**
- 100: 양극 105: 양극 집전체
 - 107: 양극 리드 110: 양극 활물질층
 - 120: 음극 활물질층 125: 음극 집전체
 - 127: 음극 리드 130: 음극
 - 140: 분리막 150: 전극 조립체
 - 160: 케이스

도면

도면1



도면2



도면3

