



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0098432
(43) 공개일자 2019년08월22일

<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 10-2018-0018379</p> <p>(22) 출원일자 2018년02월14일 심사청구일자 없음</p>	<p>(71) 출원인 파낙스 이텍(주) 부산광역시 금정구 금사로 188 (회동동)</p> <p>(72) 발명자 김동윤 경기도 군포시 고산로151번길 26-23, 104동 501호 (당정동, 당정마을 엘지아파트)</p> <p>신재욱 대전광역시 동구 한남로7번길 64, 베스트빌 401호 (홍도동) (뒷면에 계속)</p> <p>(74) 대리인 이처영, 장제환</p>
--	--

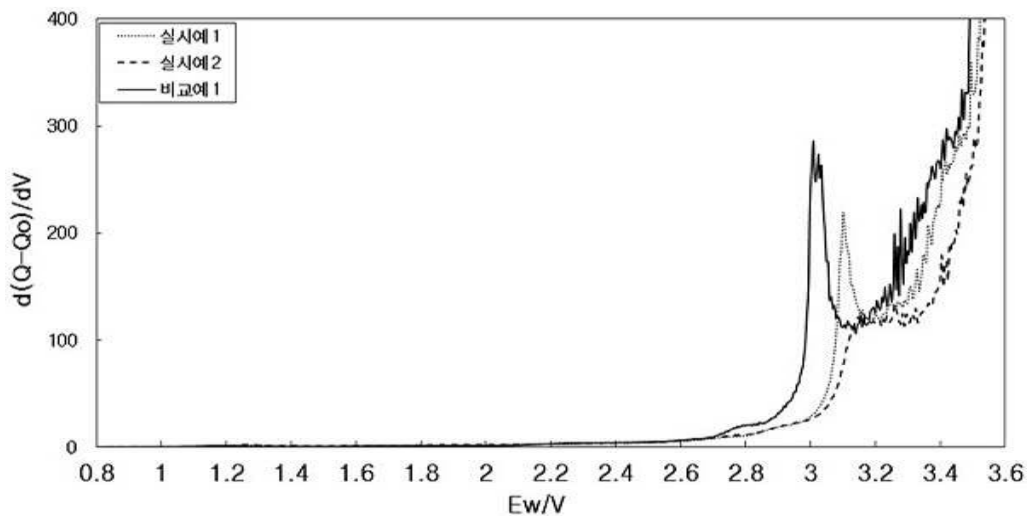
전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 발명의 명칭 이차전지용 전해액 및 이를 포함하는 이차전지

(57) 요약

본 발명은 이차전지용 비수성 전해액 및 이를 포함하는 이차전지에 관한 것으로, 본 발명에 따른 이차전지용 비수성 전해액을 포함하는 이차전지는 리튬이온 이차전지용 비수성 전해액에 화학식 1로 표시되는 화합물 또는 그 금속염을 첨가함으로써 상온 및 고온에서 사이클 특성과 출력 특성을 향상시키는 효과가 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류
H01M 2300/0037 (2013.01)

(72) 발명자

박재환

경기도 수원시 권선구 곡선로 20, 608동 404호 (권선동, 수원아이파크시티6단지)

최정식

서울특별시 양천구 목동동로 100, 1301동 1102호 (신정동, 목동신시가지아파트13단지)

김형락

서울특별시 서초구 사평대로 240, 501동904호(반포동, 반포미도2차아파트)

명세서

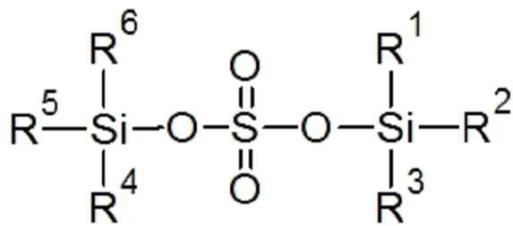
청구범위

청구항 1

다음을 포함하는 이차전지용 비수성 전해액:

- (A) 리튬염;
- (B) 비수성 유기용매; 및
- (C) 화학식 1로 표시되는 화합물 또는 그 금속염.

[화학식 1]

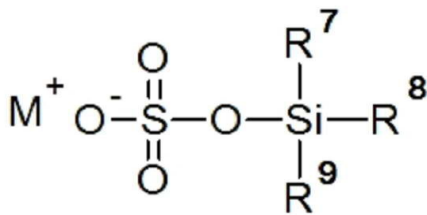


화학식 1에서 R¹ 내지 R⁶는 각각 독립적으로 비치환된 C₁~C₉ 알킬기 또는 할로젠 원자로 치환된 C₁~C₉ 알킬기, 비치환된 C₂~C₉ 알케닐기 또는 할로젠 원자로 치환된 C₂~C₉ 알케닐기이고, 단, R¹ 내지 R⁶ 중 적어도 하나 이상은 비치환된 C₂~C₉ 알케닐기 또는 할로젠 원자로 치환된 C₂~C₉ 알케닐기이다.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 금속염은 화학식 2로 표시되는 것을 특징으로 하는 이차전지용 비수성 전해액.

[화학식 2]

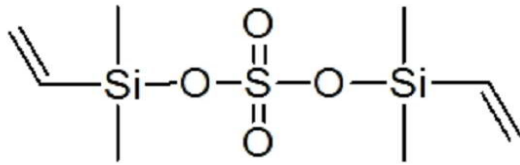


화학식 2에서 R⁷ 내지 R⁹는 각각 독립적으로 비치환된 C₁~C₉ 알킬기 또는 할로젠 원자로 치환된 C₁~C₉ 알킬기, 비치환된 C₂~C₉ 알케닐기 또는 할로젠 원자로 치환된 C₂~C₉ 알케닐기이고, 단, R⁷ 내지 R⁹ 중 적어도 하나 이상은 비치환된 C₂~C₉ 알케닐기 또는 할로젠 원자로 치환된 C₂~C₉ 알케닐기이며, M은 Li, Na 또는 K이다.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 화학식 1-1로 표시되는 화합물인 것을 특징으로 하는 이차전지용 비수성 전해액.

[화학식 1-1]



청구항 4

제1항에 있어서, 상기 리튬염은 LiPF_6 , LiBF_4 , LiSbF_6 , LiAsF_6 , LiClO_4 , $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 및 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 으로 구성된 군에서 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 이차전지용 비수성 전해액.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 비수성 유기용매는 환형(cyclic) 카보네이트, 사슬형(chain) 카보네이트 또는 환형 카보네이트와 사슬형 카보네이트의 혼합물인 것을 특징으로 하는 이차전지용 비수성 전해액.

청구항 6

제5항에 있어서, 상기 환형 카보네이트는 에틸렌 카보네이트, 프로필렌 카보네이트, 부틸렌카보네이트, 비닐렌 카보네이트, γ -부티로락톤 및 이들의 혼합물로 구성된 군에서 선택되는 하나 이상의 카보네이트이고, 상기 사슬형 카보네이트는 디메틸 카보네이트, 디에틸 카보네이트, 디프로필 카보네이트, 메틸프로필 카보네이트, 에틸프로필 카보네이트, 에틸메틸 카보네이트 및 이들의 혼합물로 구성된 군에서 선택되는 하나 이상의 카보네이트인 것을 특징으로 하는 이차전지용 비수성 전해액.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물 또는 그 금속염의 함량은 비수성 전해액에 대하여 0.01~10중량%인 것을 특징으로 하는 이차전지용 비수성 전해액.

청구항 8

양극, 음극 및 제1항 내지 제7항 중 어느 한 항의 비수성 전해액을 포함하는 이차전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 이차전지용 전해액 및 이를 포함하는 이차전지에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 리튬이온 이차전지용 비수성 전해액에 화학식 1로 표시되는 화합물 또는 그 금속염을 첨가함으로써 상온 및 고온에서 사이클 특성과 출력 특성을 향상시키는 효과가 있는 이차전지용 비수성 전해액 및 이를 포함하는 이차전지에 관한 것이다.

배경 기술

- [0003] 최근 휴대전자기기들이 광범위하게 보급되고 있고, 이에 따라 이러한 휴대전자 기기들이 박막화, 소형화 및 경량화되고 있다. 이에 따라 그 전원으로 사용되는 이차전지도 소형으로 경량되면서 장시간 충전이 가능하며 고출특성을 높이고자 하는 노력이 집중되고 있다.
- [0004] 이차전지는 음극(anode) 재료나 양극(cathode) 재료에 따라 납축전지, 니켈-카드뮴(Ni-Cd) 전지, 니켈-수소(Ni-MH) 전지, 리튬 전지 등이 있으며, 전극 재료의 고유특성에 의해 전위와 에너지 밀도가 결정된다. 이 중에서도 리튬 이차전지는 리튬의 낮은 산화/환원 전위와 분자량으로 인해 에너지 밀도가 높기 때문에 노트북, 캠코더 또는 휴대폰 등의 휴대용 전자기기의 구동 전원으로 많이 사용되고 있다. 그러나 리튬 이차전지는 연속 충전 시 발생하는 전지의 안전성 저하가 큰 문제가 된다. 전지의 안정성에 영향을 미칠 수 있는 원인 중의 하나는 양극의 구조 붕괴에 따른 발열로, 이차전지 그 중에서도 비수전해액 이차전지의 작용 원리에 따른 전지 안정성에 대해 살펴보면 다음과 같다. 즉, 비수전해액 이차전지의 양극활 물질은 리튬 및/또는 리튬 이온을 흡장 및 방출할 수 있는 리튬 함유 금속 산화물 등으로 이루어지는데, 이와 같은 양극활 물질은 과충전 시 리튬이 다량 이탈됨에 따라 열적으로 불안정한 구조로 변형된다. 이러한 과충전 상태에서 외부의 물리적 충격, 예컨대 고온 노출 등으로 인하여 전지 온도가 임계 온도에 이르면 불안정한 구조의 양극활 물질로부터 산소가 방출되게 되고, 방출된 산소는 전해액 용매 등과 발열 분해 반응을 일으키게 된다. 특히, 양극으로부터 방출된 산소에 의하여 전해액의 연소는 더욱 가속화되므로, 이러한 연쇄적인 발열 반응에 의하여 열 폭주에 의한 전지의 발화 및 과열 현상이 초래된다. 또한, 음극에 석출한 양극 전이금속이 비수전해질의 분해를 촉진하는 촉매로 작용하여 전지내부에 가스를 발생시키거나 음극의 SEI층이 충/방전이 진행됨에 따라 리튬이온의 이동을 방해하는 등의 문제점으로 인해 전지성능 및 효율이 현저히 감소된다.
- [0005] 따라서 상기와 같은 문제점들을 해결하기 위해 일본공개특허 제2013-157305호에 2개의 이소시아네이트기를 가지는 화합물을 포함하는 전해액을 개시하고 있으며, 대한민국등록특허 제10-0412522호에 디-t-부틸실릴비스(트리플루오로메탄 설포네이트), 트리메틸실릴메탄설포네이트, 트리메틸실릴 벤젠설포네이트, 트리메틸실릴 트리플루오로메탄설포네이트, 트리에틸실릴 트리플루오로메탄설포네이트 등을 포함하는 전해액을 제안하고 있으나, 여전히 고온에서의 수명특성과 안정성이 우수한 전해액에 대한 연구가 요구되고 있는 실정이다.
- [0006] 현재, 이차전지의 고온에서의 수명특성과 안정성을 개선할 수 있는 첨가제의 개발이 요구되고 있는 실정이다.
- [0008] 이에, 본 발명자들은 상기 문제점을 해결하기 위하여 예의 노력한 결과, 비수성 전해액에 트리알킬실릴 설페이트 화합물과 포스파이트계 유기 화합물을 첨가할 경우, 포스파이트계 유기 화합물이 트리알킬실릴 설페이트 화합물의 안정화제 역할을 하여 내부저항을 낮춰 펄스 전력, 용량 유지율 및 용량 회복률을 상승시키고, 전해액의 안정성을 현저히 상승시키는 것을 확인하고 본 발명을 완성하게 되었다.

발명의 내용

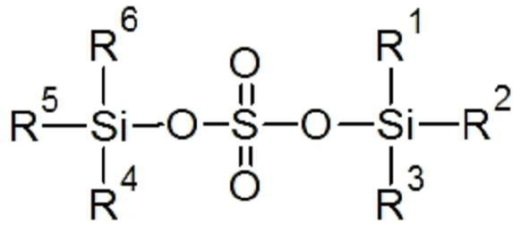
해결하려는 과제

- [0010] 본 발명의 목적은 상온 및 고온에서 사이클 특성과 출력 특성이 우수한 이차전지용 비수성 전해액을 제공하는데 있다.
- [0011] 본 발명의 다른 목적은 상온 및 고온에서 사이클 특성과 출력 특성이 우수한 이차전지를 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

- [0013] 상기 목적을 달성하기 위하여, (A) 리튬염; (B) 비수성 유기용매; (C) 화학식 1로 표시되는 화합물 또는 그 금속염을 포함하는 이차전지용 비수성 전해액을 제공한다.

[0014] [화학식 1]



[0015]

[0016] 화학식 1에서 R¹ 내지 R⁶는 각각 독립적으로 비치환된 C₁~C₉ 알킬기 또는 할로젠 원자로 치환된 C₁~C₉ 알킬기, 비치환된 C₂~C₉ 알케닐기 또는 할로젠 원자로 치환된 C₂~C₉ 알케닐기이고, 단, R¹ 내지 R⁶ 중 적어도 하나 이상은 비치환된 C₂~C₉ 알케닐기 또는 할로젠 원자로 치환된 C₂~C₉ 알케닐기이다.

[0017] 본 발명은 또한, 양극, 음극 및 상기 비수성 전해액을 포함하는 이차전지를 제공한다.

발명의 효과

[0019] 본 발명에 따른 비수성 전해액은 화학식 1 및 화학식 2의 구조를 가지는 첨가제를 사용함으로써 상온 및 고온에서의 사이클 특성과 출력 특성을 향상시키는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0021] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 전압-용량 곡선의 dQ/dV를 도시한 그래프이다.

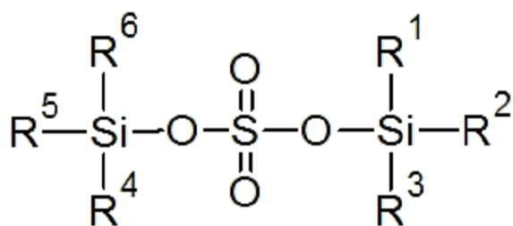
발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0022] 다른 식으로 정의되지 않는 한, 본 명세서에서 사용된 모든 기술적 및 과학적 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 숙련된 전문가에 의해서 통상적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 갖는다. 일반적으로, 본 명세서에서 사용된 명명법은 본 기술 분야에서 잘 알려져 있고 통상적으로 사용되는 것이다.

[0024] 본 발명에서는 이차전지의 비수성 전해액에 화학식 1로 표시되는 화합물과 화학식 2로 표시되는 화합물의 첨가제를 첨가함으로써 이차전지의 상온 및 고온에서의 수명 특성과 출력 특성을 현저히 상승시키는 것을 확인하였다.

[0026] 따라서, 본 발명은 일 관점에서, (A) 리튬염; (B) 비수성 유기용매; (C) 화학식 1로 표시되는 화합물 또는 그 금속염을 포함하는 이차전지용 비수성 전해액에 관한 것이다.

[0027] [화학식 1]



[0028]

[0029] 화학식 1에서 R¹ 내지 R⁶는 각각 독립적으로 비치환된 C₁~C₉ 알킬기 또는 할로젠 원자로 치환된 C₁~C₉ 알킬기, 비

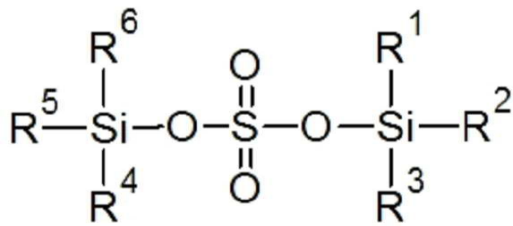
치환된 C₂-C₉ 알케닐기 또는 할로젠 원자로 치환된 C₂-C₉ 알케닐기이고, 단, R¹ 내지 R⁶ 중 적어도 하나 이상은 비치환된 C₂-C₉ 알케닐기 또는 할로젠 원자로 치환된 C₂-C₉ 알케닐기이다.

[0030] 본 발명은 다른 관점에서, 양극, 음극 및 상기 비수성 전해액을 포함하는 이차전지에 관한 것이다.

[0032] 이하, 본 발명을 상세하게 설명한다.

[0033] 본 발명에 의한 이차전지용 비수성 전해액은 (A) 리튬염; (B) 비수성 유기용매; (C) 화학식 1로 표시되는 화합물 또는 그 금속염을 포함할 수 있다.

[0034] [화학식 1]



[0035]

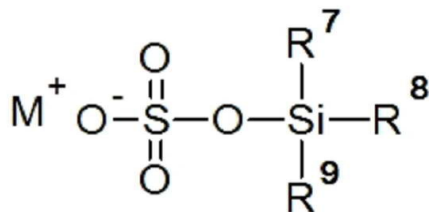
[0036] 화학식 1에서 R¹ 내지 R⁶는 각각 독립적으로 비치환된 C₁-C₉ 알킬기 또는 할로젠 원자로 치환된 C₁-C₉ 알킬기, 비치환된 C₂-C₉ 알케닐기 또는 할로젠 원자로 치환된 C₂-C₉ 알케닐기이고, 단, R¹ 내지 R⁶ 중 적어도 하나 이상은 비치환된 C₂-C₉ 알케닐기 또는 할로젠 원자로 치환된 C₂-C₉ 알케닐기이다.

[0038] 본 발명에 있어서, C₁-C₉ 알킬기는 메틸, 에틸, 프로필, 펜틸, 헥실, 이소프로필, 부틸, 2차-부틸 및 3차-부틸기를 포함하고, C₂-C₉ 알케닐기는 비닐, 알릴, 1-부테닐, 2-부테닐, 3-부테닐 및 이소부테닐기 등을 포함할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0039] 또한, 할로젠이 치환된 C₁-C₉ 알킬기는 하나 이상의 불소, 염소, 브롬 또는 요오드 원자가 치환된 C₁-C₉ 알킬기, 예를 들면 플루오로메틸, 디플루오로메틸, 트리플루오로메틸, 펜타플루오로에틸, 1,1-디플루오로에틸 및 트리클로로메틸기를 포함할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0041] 본 발명에 있어서, 상기 금속염은 화학식 2로 표시될 수 있다.

[0042] [화학식 2]

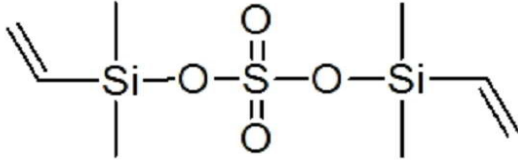


[0043]

[0044] 화학식 2에서 R⁷ 내지 R⁹는 각각 독립적으로 비치환된 C₁-C₉ 알킬기 또는 할로젠 원자로 치환된 C₁-C₉ 알킬기, 비치환된 C₂-C₉ 알케닐기 또는 할로젠 원자로 치환된 C₂-C₉ 알케닐기이고, 단, R⁷ 내지 R⁹ 중 적어도 하나 이상은 비치환된 C₂-C₉ 알케닐기 또는 할로젠 원자로 치환된 C₂-C₉ 알케닐기이며, M은 Li, Na 또는 K이다.

[0046] 본 발명에 있어서, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 화학식 1-1로 표시되는 화합물인 비스디메틸비닐실릴설페이트(bis-(dimethylvinylsilyl) sulfate)인 것이 바람직하게 사용되나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0047] [화학식 1-1]



[0048]

[0050] 본 발명에 있어서, 전해질의 용질로 사용되는 리튬염으로는 LiPF_6 , LiBF_4 , LiSbF_6 , LiAsF_6 , LiClO_4 , $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 및 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 으로 구성된 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있다. 리튬염의 농도는 0.1M 내지 2.0M 범위 내에서 사용하는 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 0.7M 내지 1.6M 일 수 있으며, 0.1M 미만일 경우에는 전해액의 전도도가 감소하여 전해액 성능이 떨어지고, 2.0M을 초과할 경우에는 전해액의 점도가 증가하여 리튬 이온의 이동성이 감소되는 문제점이 있다. 이들 리튬염은 전지 내에서 리튬 이온의 공급원으로 작용하여 기본적인 리튬 이차 전지의 작동을 가능하게 한다.

[0051] 본 발명에 있어서, 상기 비수성 유기용매는 환형(cyclic) 카보네이트, 사슬형(chain) 카보네이트 또는 환형 카보네이트와 사슬형 카보네이트의 혼합물일 수 있으며, 상기 환형 카보네이트는 에틸렌 카보네이트(ethyl carbonate, EC), 프로필렌 카보네이트(propylene carbonate, PC), 부틸렌카보네이트(butylenecarbonate, BC), 비닐렌 카보네이트(vinylene carbonate, VC), γ -부티로락톤(γ -butyrolactone) 및 이들의 혼합물로 구성된 군에서 선택되는 하나 이상의 카보네이트일 수 있고, 상기 사슬형 카보네이트는 디메틸 카보네이트(dimethyl carbonate, DMC), 디에틸 카보네이트(diethyl carbonate, DEC), 디프로필 카보네이트(dipropyl carbonate, DPC), 메틸프로필 카보네이트(methylpropyl carbonate, MPC), 에틸프로필 카보네이트(ethylpropyl carbonate, EPC), 에틸메틸 카보네이트(ethylmethyl carbonate, EMC) 및 이들의 혼합물로 구성된 군에서 선택되는 하나 이상의 카보네이트일 수 있다. 본 발명의 일 실시예에 따른 전해액에 있어서, 상기 비수성 유기용매는 환형 카보네이트계 용매와 사슬형 카보네이트계 용매의 혼합용매일 경우에는 사슬형 카보네이트계 용매:환형 카보네이트계 용매의 혼합 부피비가 1:1 내지 9:1일 수 있으며, 바람직하게는 1.5:1 내지 4:1의 부피비로 혼합하여 사용될 수 있다.

[0052] 본 발명에 있어서, 화학식 1로 표시되는 화합물 또는 그 금속염의 함량은 비수성 전해액에 대하여 0.01~10중량%, 바람직하게는 0.01~5중량%, 더욱 바람직하게는 0.01~3중량%로 첨가할 수 있으며, 0.01중량% 미만일 경우에는 고온 전지 특성이 저하되는 문제점이 있으며, 10중량%를 초과할 경우에는 이온 전도도가 저하되는 문제점이 있다.

[0054] 본 발명의 리튬이온 이차전지의 전해액은 통상 $-20\sim 50^\circ\text{C}$ 의 온도 범위에서 안정한 특성을 유지한다. 본 발명의 전해액은 리튬이온 이차전지, 리튬이온 폴리머 전지 등에 적용될 수 있다.

[0055] 본 발명에서 리튬 이차전지의 양극 재료로는 LiCoO_2 , LiNiO_2 , LiMnO_2 , LiMn_2O_4 , 또는 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{M}_y\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$, $0 \leq x+y \leq 1$, M은 Al, Sr, Mg, La 등의 금속)와 같은 리튬 금속 산화물을 사용하고, 음극 재료로는 결정질 또는 비정질의 탄소, 탄소 복합체, 리튬 금속, 또는 리튬 합금을 사용한다. 상기 활물질을 적당한 두께와 길이로 박판의 집전체에 도포하거나 또는 활물질 자체를 필름 형상으로 도포하여 절연체인 세퍼레이터와 함께 감거나 적층하여 전극군을 만든 다음, 캔 또는 이와 유사한 용기에 넣은 후, 트리알킬실릴 설페이트와 포스파이트계 안정화제가 첨가된 비수성계 전해액을 주입하여 리튬이온 이차전지를 제조한다. 상기 세퍼레이터로는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 수지가 사용될 수 있다.

[0057] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 오로지 본 발명을 예시하기 위한 것으로, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되지 않는 것은 당업계에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 자명할 것이다.

[0059] [실시예]

[0060] 실시예 1

[0061] 양극 활물질로서 LiCoO₂와 바인더로서 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVdF) 및 도전재로서 카본블랙을 92:4:4의 중량비로 혼합한 다음, N-메틸-2-피롤리돈에 분산시켜 양극 슬러리를 제조하였다. 이 슬러리를 두께 20 μ m의 알루미늄 호일에 코팅한 후 건조, 압연하여 양극을 제조하였다.

[0062] 음극 활물질로 결정성 인조 흑연과 도전재로서 아세틸렌블랙 및 바인더로서 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVdF)를 92:1:7의 중량비로 혼합하고 N-메틸-2-피롤리돈에 분산시켜 음극 활물질 슬러리를 제조하였다. 이 슬러리를 두께 15 μ m의 구리 호일에 코팅한 후 건조, 압연하여 음극을 제조하였다.

[0063] 상기 제조된 전극들 사이에 두께 20 μ m의 폴리에틸렌(PE) 재질의 필름 세퍼레이터를 스택킹(stack)하여 권취 및 압축하여 두께 6mm x 가로 35mm x 세로 60mm 사이즈의 파우치를 이용하여 셀(cell)을 구성하였고, 하기 비수성 전해액을 주입하여 리튬 이차전지를 제조하였다.

[0064] 전해액은 에틸렌 카보네이트(EC):에틸메틸 카보네이트(EMC)의 혼합용매(3:7 부피비)에 LiPF₆을 1.0M이 되도록 용해시킨 다음, 비스디메틸비닐실릴설페이트(bis-(dimethylvinylsilyl) sulfate) 0.5중량%를 첨가하여 제조하였다.

[0066] 실시예 2

[0067] 실시예 1의 이차전지용 전해액에서 비스디메틸비닐실릴설페이트(bis-(dimethylvinylsilyl) sulfate) 1.0중량%를 첨가하는 것을 제외하고는 동일한 방법으로 리튬 이차전지를 제조하였다.

[0069] 비교예 1

[0070] 실시예 1의 이차전지용 전해액에 비스디메틸비닐실릴설페이트(bis-(dimethylvinylsilyl) sulfate)를 첨가하지 않은 것을 제외하고는 동일한 방법으로 리튬 이차전지를 제조하였다.

[0072] 물성 평가 1: 상온(25℃)에서의 사이클 수명 특성 평가

[0073] 실시예 1 내지 2 및 비교예 1에서 제조된 이차전지 각각을 1C의 정전류로 4.2V가 될 때까지 충전하고, 이후 4.2V의 정전압으로 충전하여 충전전류가 47mA가 되면 충전을 종료하였다. 이후 10분간 방치한 다음 2C의 정전류로 3.0V가 될 때까지 방전하였다. 상기 충방전을 300사이클 진행한 후 전지용량을 측정하였다. 초기 방전용량 및 300사이클에서의 방전용량과 초기 용량대비 백분율 그리고, 비교예 1 대비 증가한 초기 용량 백분율로 표 1에 나타내었다.

표 1

	초기용량(mAh)	300회후용량(mAh)	백분율(%)	향상률(비교예 1에 대한 %)
실시예 1	881.69	777.26	88.16	2.00
실시예 2	883.45	788.85	89.29	3.14
비교예 1	874.20	753.15	86.15	-

[0075] 표 1에 나타낸 바와 같이 상온(25℃)에서의 본 발명의 실시예 1 내지 2의 전해액이 4.2V 300사이클에서 초기용량대비 사이클 용량비가 비교예 1보다 2% 이상 우수한 수명 성능을 보였다.

[0076] 그 중에서도 비스디메틸비닐실릴설페이트[bis-(dimethylvinylsilyl) sulfate]1.0중량% 첨가된 실시예 2의 전해액이 4.2V 300사이클에서의 방전용량과 초기 용량대비 백분율 89.29%로 가장 우수한 수명 성능을 보였다.

[0078] 물성 평가 2: 고온(70℃) 보관 전, 후 전지 출력 특성 평가

[0079] 실시예 1 내지 2 및 비교예 1에서 제조된 이차전지 각각을 4.2V까지 1C 충전 후 475mA까지 2C의 정전류로 방전시킨 후 충·방전율(C-rate)을 0.5C, 1C, 2C, 4C를 각각 10초 방전하여 초기 직류 저항(DC-IR)을 측정하고 4.2V까지 1C 충전 후 고온(70℃)에서 7일 동안 보관한 다음 4.2V까지 1C 충전 후 1C 방전을 2회 진행 후 초기 직류 저항 측정방법과 동일하게 고온(70℃) 보관 후 직류 저항(DC-IR)을 측정하였다.

[0080] 직류 저항(DC-IR) 측정 값으로 출력(Pulse Power)을 계산하였고, 각각 측정 및 계산한 값을 표 2에 나타내었다.

표 2

	직류 저항(mΩ)		출력(W)		출력차이값 (비교예1에 대한 W)	
	고온(70℃) 보 관 전	고온(70℃) 보 관 후	고온(70℃) 보 관 전	고온(70℃) 보 관 후	고온(70℃) 보 관 전	고온(70℃) 보 관 후
실시예 1	37.41	84.91	75.54	33.47	14.25	6.47
실시예 2	36.32	78.21	77.68	36.43	16.40	9.43
비교예 1	46.06	105.05	61.28	27.00	-	-

[0083] 표 2에 나타난 바와 같이 본 발명의 실시예 1 내지 2의 전해액이 고온(70℃) 보관 전, 후 출력 값이 비교예 1보다 우수한 출력성능을 보이며, 그 중에서도 비스디메틸비닐실릴설페이트(bis-(dimethylvinylsilyl) sulfate) 1.0중량% 첨가된 실시예 2의 전해액이 고온(70℃) 보관 전, 후 가장 낮은 직류 저항값과 가장 높은 출력값을 보였다.

[0084] 도 1에서 나타난 바와 같이 비스디메틸비닐실릴설페이트(bis-(dimethylvinylsilyl) sulfate)는 3V 전압에 나타나는 에틸렌 카보네이트(EC) 분해를 억제하여 전지의 성능을 향상시킴을 알 수 있다.

[0086] 이상으로 본 발명 내용의 특정한 부분을 상세히 기술하였는 바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 이러한 구체적 기술은 단지 바람직한 실시양태일 뿐이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백할 것이다. 따라서, 본 발명의 실질적인 범위는 청구항들과 그것들의 등가물에 의하여 정의된다고 할 것이다.

도면

도면1

