

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국



(43) 국제공개일
2010년 5월 20일 (20.05.2010)

PCT

(10) 국제공개번호
WO 2010/056020 A2

- (51) 국제특허분류:
H01M 4/525 (2010.01) C07D 317/14 (2006.01)
H01M 4/48 (2010.01) C01B 21/082 (2006.01)
 - (21) 국제출원번호: PCT/KR2009/006557
 - (22) 국제출원일: 2009년 11월 9일 (09.11.2009)
 - (25) 출원언어: 한국어
 - (26) 공개언어: 한국어
 - (30) 우선권정보:
10-2008-0111562 2008년 11월 11일 (11.11.2008) KR
 - (71) 출원인 (US 을(를) 제외한 모든 지정국에 대하여): 주식회사 엘지화학 (LG CHEM, LTD.) [KR/KR]; 서울 영등포구 여의도동 20, 150-721 Seoul (KR).
 - (72) 발명자; 겸
 - (75) 발명자/출원인 (US 에 한하여): 전종호 (JEON, Jong-Ho) [KR/KR]; 대전 유성구 도룡동 LG사원아파트 9동 505호, 305-340 Daejeon (KR). 김수진 (KIM, Soo-Jin) [KR/KR]; 대전 유성구 반석동 반석마을아파트 502동 903호, 305-749 Daejeon (KR). 이호춘 (LEE, Ho-Chun) [KR/KR]; 대전 유성구 관평동 신동아파밀리에 508동 601호, 305-745 Daejeon (KR).
 - (74) 대리인: 특허법인 필앤온지 (PHIL & ONZI INT'L PATENT & LAW FIRM); 서울 서초구 서초동 1536-7 진석빌딩 8층, 137-872 Seoul (KR).
 - (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
 - (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 유럽 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 공개:
— 국제조사보고서 없이 공개하며 보고서 접수 후 이를 별도 공개함 (규칙 48.2(g))



WO 2010/056020 A2

(54) Title: LITHIUM SECONDARY BATTERY CONTAINING A NON-AQUEOUS ELECTROLYTIC SOLUTION

(54) 발명의 명칭 : 비수 전해액 리튬 이차전지

(57) Abstract: The present invention relates to a lithium secondary battery comprising a negative pole for absorbing and discharging lithium ions, a positive pole made of a lithium-containing oxide, and a non-aqueous electrolytic solution. Said lithium-containing oxide contains a lithium nickel-based oxide, and said non-aqueous electrolytic solution contains both vinyl ethylene carbonate (VEC) and mono-nitrile. The lithium secondary battery of the present invention not only prevents the degradation of lifespan of charge/discharge cycles due to the use of lithium nickel-based oxide as a positive pole, but also suppresses the decomposition reaction of electrolytic solution even when the battery in a fully-charged state is kept at a high temperature or charged/discharged, thus preventing swelling and improving the lifespan characteristic of the battery even at a high temperature.

(57) 요약서: 본 발명은 리튬이온을 흡장 및 방출할 수 있는 음극, 리튬 함유 산화물로 된 양극 및 비수 전해액을 구비하는 리튬 이차전지에 관한 것으로서, 상기 리튬 함유 산화물은 리튬 니켈계 산화물을 포함하고, 상기 비수 전해액은 비닐 에틸렌 카보네이트(vinyl ethylene carbonate, VEC) 및 모노 니트릴(mono-nitrile)을 동시에 함유한다. 본 발명의 리튬 이차전지는 양극으로서 리튬 니켈계 산화물을 사용함에 따른 충방전 사이클 수명특성의 저하현상이 개선될 뿐 아니라, 전지가 만충전 상태(fully-charged state)에서 고온에 보관되거나 충방전이 진행되더라도 전해액의 분해반응이 억제됨으로, 스웰링(swelling) 현상을 개선하여 전지의 고온 수명특성이 향상된다.

명세서

발명의 명칭: 비수 전해액 리튬 이차전지

기술분야

- [1] 본 발명은 비수 전해액 리튬 이차전지에 관한 것으로서, 특히 리튬 니켈계 산화물을 포함하는 양극을 구비한 비수 전해액 리튬 이차전지에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 모바일 기기에 대한 기술개발과 수요가 증가함에 따라 에너지원으로서의 이차전지의 수요가 급격히 증가하고 있다. 이러한 이차전지중 높은 에너지 밀도와 전압을 가지고, 사이클 수명이 길며, 자기 방전율이 낮은 리튬 이차전지가 상용화되어 널리 사용되고 있다.
- [3] 리튬 이차전지의 양극, 즉 양극활물질로는 리튬 함유 코발트 산화물(LiCoO₂)이 주로 사용되고 있고, 그 외에 층상결정구조의LiMnO₂, 스피넬 결정구조의LiMn₂O₄ 등의 리튬 함유 망간 산화물과, 리튬과 니켈을 동시에 함유하는 LiNiO₂ 등의 리튬 니켈계 산화물의 사용도 고려되고 있다.
- [4] 상기 양극활물질들 중 LiCoO₂은 우수한 사이클 특성 등 제반물성이 우수하여 현재 많이 사용되고 있지만, 안전성이 낮으며, 원료로서 코발트의 자원적 한계로 인해 고가일 뿐만 아니라, 전기자동차 등과 같은 분야의 동력원으로 대량 사용하기에는 한계가 있다.
- [5] LiMnO₂, LiMn₂O₄ 등의 리튬 망간 산화물은 원료로서 자원이 풍부하고 환경친화적인 망간을 사용한다는 장점을 가지고 있으므로, LiCoO₂를 대체할 수 있는 양극활물질로서 많은 관심을 모으고 있다. 그러나, 이들 리튬 망간 산화물은 용량이 작고, 사이클 특성 등이 나쁘다는 단점을 가지고 있다.
- [6] 반면에, LiNiO₂ 등의 리튬 니켈계 산화물은 상기 코발트계 산화물보다 비용이 저렴하면서도 4.3V로 충전되었을 때 높은 방전용량을 나타내는 바, 도핑된 LiNiO₂의 가역용량은, LiCoO₂의 용량(약165 mAh/g)을 초과하는, 약 200 mAh/g에 근접한다. 따라서, 리튬 니켈계 산화물을 양극으로 사용한 전지는 성능이 개선된 에너지 밀도를 가지므로, 고용량 전지를 개발하기 위해 리튬 니켈계 산화물에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있다.
- [7] 그러나, 리튬 니켈계 산화물을 적용한 이차전지는 다음과 같은 문제로 인하여 실용화가 제한되고 있다.
- [8] 첫째, 충방전 사이클 수명특성이 좋지 않다.
- [9] 둘째, 니켈은 코발트나 망간보다 반응성이 크므로, 전지가 만충전 상태(fully-charged state)에서 고온에 보관되거나 충방전이 진행될 때 비수전해액 분해반응에 따른 스웰링 현상이 더욱 심각해진다. 그 결과 특히 각형 전지와 파우치 전지의 경우, 전지의 두께가 증가하여 핸드폰 및 노트북 등의 셋트에서 문제를 유발한다. 즉, 고온 방치 안전성이 불량하다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[10] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 전술한 종래기술의 문제점을 해결하여, 양극으로서 리튬 니켈계 산화물을 사용함에 따른 충방전 사이클 수명특성의 저하현상이 개선될 뿐 아니라, 전지가 만충전 상태(fully-charged state)에서 고온에 보관되거나 충방전이 진행되더라도 전해액의 분해반응이 억제되어 스웰링(swelling) 현상이 개선된 리튬 이차전지를 제공하는데 있다.

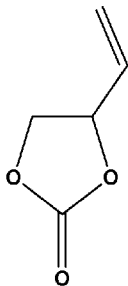
과제 해결 수단

[11] 상기 기술적 과제를 달성하기 위하여, 본 발명의 리튬 이차전지는, 리튬이온을 흡장 및 방출할 수 있는 음극, 리튬 함유 산화물로 된 양극 및 비수 전해액을 구비하는 리튬 이차전지로서,

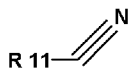
[12] 상기 리튬 함유 산화물은 리튬 니켈계 산화물을 포함하고,

[13] 상기 비수 전해액은 하기 화학식 1로 표시되는 비닐 에틸렌 카보네이트(vinyl ethylene carbonate, VEC) 및 하기 화학식 2로 표시되는 모노 니트릴(mono-nitrile)을 동시에 함유한다.

[14] 화학식 1



[15] 화학식 2



[16] 상기 화학식 2에서, R11은 탄소수 2 내지 6인 알킬기이다.

[17] 상기 리튬 니켈계 산화물로는 $LiNiO_2$, $Li_{1-x}(Ni_aCo_bMn_c)O_2$ ($-0.1 \leq x \leq 0.1$, $0 < a < 1$, $0 < b < 1$, $0 < c < 1$, $a+b+c=1$), $LiNi_{1-y}Co_yO_2$ ($0 \leq y < 1$), $LiNi_{1-y}Mn_yO_2$ ($0 \leq y < 1$), $Li(Ni_aCo_bMn_c)O_4$ ($0 < a < 2$, $0 < b < 2$, $0 < c < 2$, $a+b+c=2$) 및 $LiMn_{2-z}Ni_zO_4$ ($0 < z < 2$)으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나를 단독으로 또는 이들 중 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.

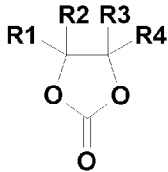
[18] 모노 니트릴 화합물로는 프로피오니트릴(propionitrile), 부티로니트릴(Butyronitrile), 발레로니트릴(Valeronitrile), 헥산니트릴(hexanitrile) 및 헵탄니트릴(heptanenitrile)로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나를 단독으로 또는 이들 중 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.

[19] 비닐 에틸렌 카보네이트의 함량은 비수 전해액 100 중량부를 기준으로 0.1 내지 5.0 중량부, 모노 니트릴 화합물의 함량은 비수 전해액 100 중량부를 기준으로

0.1 내지 10.0 중량부인 것이 바람직하다.

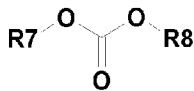
[20] 본 발명의 리튬 이차전지에 있어서, 유기 전해액은 하기 화학식 3으로 표시되는 환형 카보네이트 화합물 및 하기 화학식 4로 표시되는 선형 카보네이트 화합물로 된 혼합 유기용매를 함유하는 것이 바람직하며, 하기 화학식 5로 표시되는 선형 에스테르 화합물을 더 함유하는 것이 더욱 바람직하다.

[21] 화학식 3



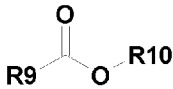
[22] 상기 화학식 3에서, R1 내지 R4은 각각 서로 독립적으로 수소원자, 플루오르 원소(fluorine) 및 탄소수가 1 내지 4인 알킬기로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나이다.

[23] 화학식 4



[24] 상기 화학식 4에서, R7 및 R8은 각각 서로 독립적으로 탄소수가 1 내지 4인 알킬기로서, 상기 알킬기는 선택적으로 적어도 하나 이상의 수소원자가 플루오르 원소(fluorine)로 치환될 수 있다.

[25] 화학식 5



[26] 상기 화학식 5에서, R9 및 R10은 각각 서로 독립적으로 탄소수가 1 내지 4인 알킬기로서, 상기 알킬기는 선택적으로 적어도 하나 이상의 수소원자가 플루오르 원소(fluorine)로 치환될 수 있다.

[27] 또한, 본 발명의 리튬 이차전지에 있어서, 유기 전해액은 상기 화학식 3으로 표시되는 환형 카보네이트 화합물 및 상기 화학식 5로 표시되는 선형 에스테르 화합물로 된 혼합 유기용매를 함유하는 것이 바람직하다.

발명의 효과

[28] 본 발명의 리튬 이차전지는 양극으로서 리튬 니켈계 산화물을 사용함에 따른 충방전 사이클 수명특성의 저하현상이 개선될 뿐 아니라, 전지가 만충전 상태(fully-charged state)에서 고온에 보관되거나 충방전이 진행되더라도 전해액의 분해반응이 억제됨으로, 스웰링(swelling) 현상을 개선하여 전지의 고온 수명특성이 향상된다.

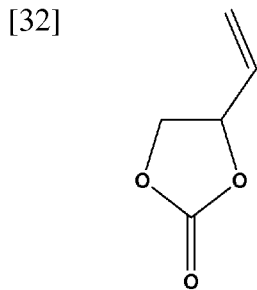
발명의 실시를 위한 최선의 형태

[29] 이하, 본 발명에 대해 상세히 설명하기로 한다. 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니

되며, 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.

[30] 본 발명의 리튬 이차전지는 리튬이온을 흡장 및 방출할 수 있는 음극, 리튬 함유 산화물로 된 양극 및 비수 전해액을 구비하며, 상기 리튬 함유 산화물은 리튬 니켈계 산화물을 포함하고, 상기 비수 전해액은 하기 화학식 1로 표시되는 비닐 에틸렌 카보네이트(vinyl ethylene carbonate, VEC) 및 하기 화학식 2로 표시되는 모노 니트릴(mono-nitrile)을 동시에 함유한다.

[31] <화학식 1>



[33] <화학식 2>



[35] 상기 화학식 2에서, R11은 탄소수 2 내지 6인 알킬기이다.

[36] 전술한 바와 같이, 리튬 니켈계 산화물을 양극으로 사용한 전지는 고용량 전지로 제조될 수 있는 장점이 있으나, 충방전 사이클 수명특성의 저하현상과 전지의 스웰링 현상에 대한 해결이 선행되어야 한다. 본 발명자들은 리튬 니켈계 산화물을 양극으로 구비한 리튬 이차전지에 있어서, 비닐 에틸렌 카보네이트(vinyl ethylene carbonate, VEC) 및 모노 니트릴(mono-nitrile)을 동시에 함유하는 비수전해액을 적용하면, 충방전 사이클 수명특성의 저하현상이 개선될 뿐 아니라, 전지가 만충전 상태(fully-charged state)에서 고온에 보관되거나 충방전이 진행되더라도 전해액의 분해반응이 억제되어 스웰링(swelling) 현상이 개선됨을 확인하고 본 발명을 완성하였다.

[37] 리튬 니켈계 산화물로는 LiNiO_2 , $\text{Li}_{1-x}(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)\text{O}_2$ ($-0.1 \leq x \leq 0.1$, $0 < a < 1$, $0 < b < 1$, $0 < c < 1$, $a+b+c=1$), $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ ($0 \leq y < 1$), $\text{LiNi}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$ ($0 \leq y < 1$), $\text{Li}(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)\text{O}_4$ ($0 < a < 2$, $0 < b < 2$, $0 < c < 2$, $a+b+c=2$), $\text{LiMn}_{2-z}\text{Ni}_z\text{O}_4$ ($0 < z < 2$) 등을 각각 단독으로 또는 이들을 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있는데, 특히 바람직하게는 $\text{Li}_{1-x}(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)\text{O}_2$ ($-0.1 \leq x \leq 0.1$, $0 < a < 1$, $0 < b < 1$, $0 < c < 1$, $a+b+c=1$)가 사용될 수 있고, 가장 바람직하게는 $\text{Li}_{1-x}(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)\text{O}_2$ ($-0.1 \leq x \leq 0.1$, $0.5 \leq a \leq 0.8$, $0.1 \leq b \leq 0.2$, $0.1 \leq c \leq 0.3$, $a+b+c=1$)인 것을 사용할 수 있다.

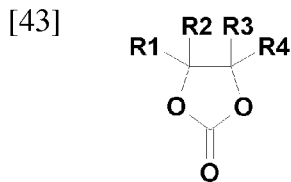
[38] 또한, 양극으로 사용되는 리튬 함유 산화물은 전술한 리튬 니켈계 산화물과 LiCoO_2 를 혼합하여 사용하므로써 사이클 특성을 개선할 수 있다.

[39] 또한, 화학식 2의 모노 니트릴 화합물로는 프로피오니트릴(propionitrile), 부티로니트릴(Butyronitrile), 발레로니트릴(Valeronitrile), 헥산니트릴(hexanitrile), 헵탄니트릴(heptanenitrile) 등을 각각 단독으로 또는 이들을 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있는데, 특히 바람직하게는 부티로니트릴(Butyronitrile) 및 발레로니트릴(Valeronitrile)을 각각 단독으로 또는 이들을 혼합하여 사용할 수 있다.

[40] 본 발명의 리튬 이차전지에 있어서, 비닐 에틸렌 카보네이트의 함량은 비수 전해액 100 중량부를 기준으로 0.1 내지 5.0 중량부, 모노 니트릴 화합물의 함량은 비수 전해액 100 중량부를 기준으로 0.1 내지 10.0 중량부인 것이 바람직하다. 비닐 에틸렌 카보네이트의 함량이 0.1 중량부 미만이면 전극에 충분한 SEI (solid-electrolyte interface)를 형성하기 어렵게 되어 본 발명의 효과가 저하될 수 있고, 5.0 중량부를 초과하게 되면 전극에 형성된 SEI의 저항이 증가하여 전지 성능이 저하될 수 있다. 또한, 모노 니트릴의 함량이 0.1 중량부 미만이면 고온에서 전지의 스웰링(swelling) 현상이 충분히 억제되지 않을 수 있고, 10 중량부를 초과하게 되면 전지의 수명특성 등 전지 성능이 저하될 수 있다.

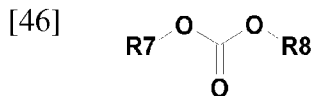
[41] 본 발명의 리튬 이차전지에 있어서, 유기 전해액으로는 통상적으로 사용되는 유기 전해액, 예를 들어 하기 화학식 3의 환형 카보네이트 화합물, 하기 화학식 4의 선형 카보네이트 화합물을 각각 단독으로 또는 이들을 혼합하여 사용할 수 있다. 본 발명의 유기 전해액은 환형 카보네이트 화합물 및 선형 카보네이트 화합물로 된 혼합 유기용매를 함유하는 것이 바람직하며, 하기 화학식 5로 표시되는 선형 에스테르 화합물을 더 함유하는 것이 더욱 바람직하다.

[42] <화학식 3>



[44] 상기 화학식 3에서, R1 내지 R4은 각각 서로 독립적으로 수소원자, 플루오르 원소(fluorine) 및 탄소수가 1 내지 4인 알킬기로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나이다.

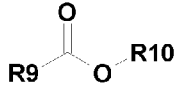
[45] <화학식 4>



[47] 상기 화학식 4에서, R7 및 R8은 각각 서로 독립적으로 탄소수가 1 내지 4인 알킬기로서, 상기 알킬기는 선택적으로 적어도 하나 이상의 수소원자가 플루오르 원소(fluorine)로 치환될 수 있다.

[48] <화학식 5>

[49]



[50]

상기 화학식 5에서, R9 및 R10은 각각 서로 독립적으로 탄소수가 1 내지 4인 알킬기로서, 상기 알킬기는 선택적으로 적어도 하나 이상의 수소원자가 플루오르 원소(fluorine)로 치환될 수 있다.

[51]

또한, 본 발명의 유기 전해액은 상기 화학식 3으로 표시되는 환형 카보네이트 화합물 및 상기 화학식 5로 표시되는 선형 에스테르 화합물로 된 혼합 유기용매를 함유하는 것이 바람직하다.

[52]

환형 카보네이트 화합물은 전해질 내의 리튬염을 잘 해리시키므로 전지의 충방전 용량 향상에 기여한다. 화학식 3으로 표시되는 카보네이트 화합물로는 에틸렌 카보네이트, 프로필렌 카보네이트, 플루오로에틸렌카보네이트, 부틸렌 카보네이트 등을 각각 단독으로 또는 이들 중 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다. 특히, 에틸렌 카보네이트 또는 에틸렌 카보네이트와 프로필렌 카보네이트의 혼합물은 유전율이 높아 전해질 내의 리튬염을 더욱 잘 해리시킨다. 에틸렌 카보네이트와 프로필렌 카보네이트의 혼합물을 사용하는 경우, 프로필렌 카보네이트의 바람직한 혼합 부피비는 에틸렌 카보네이트의 1/4 ~ 1이다.

[53]

또한, 화학식 4의 선형 카보네이트 화합물은 리튬 이차전지의 충방전 효율 향상 및 전지특성의 최적화에 기여할 수 있는데, 이러한 화합물로는 디메틸 카보네이트, 디에틸 카보네이트, 에틸메틸 카보네이트, 메틸프로필 카보네이트 등으로 이들 중 1종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.

[54]

한편, 화학식 5의 선형 에스테르 화합물은 빙점이 낮고 비등점이 비교적 높으며, 우수한 저온 특성을 나타내는 저점도, 저융점의 유기용매이다. 또한, 탄소재 음극에 대한 반응성이 비교적 낮다. 이러한 선형 에스테르계 화합물은 전술한 환형 카보네이트 화합물과 혼합되어 리튬 이차전지의 저온 방전 특성과 수명 개선에 기여할 수 있다. 즉, 선형 에스테르계 화합물은 리튬 이온을 적절하게 배위하여 상온 및 저온에서 높은 이온 전도도를 나타냄으로써 전지의 저온 방전특성 및 고율 방전특성을 향상시킨다. 또한, 용매의 고유 특성인 산화전압이 4.5V 이상으로, 충전시 양극에서의 전해액 분해 반응에 대한 저항성을 갖게 함으로써 전지의 수명성능을 향상시킨다. 더불어, 탄산 에스테르계 용매만을 비수 전해액으로 사용할 때보다 전극에 대한 젖음성(wettability)이 향상되므로, 전극 표면에 리튬 덴드라이트(dendrite) 형성을 억제하여 전지의 안전성 향상에 기여한다. 이러한 화학식 5의 선형 에스테르계 화합물로는 메틸 아세테이트, 에틸아세테이트, 프로필 아세테이트, 메틸 프로피오네이트, 에틸프로피오네이트, 프로필 프로피오네이트 등이 있고, 보다 바람직하게는 에틸 프로피오네이트, 에틸 3-플루오로프로파노에이트, 에틸 3,3-디플루오로프로파노에이트, 에틸 3,3,3-트리플루오로프로파노에이트,

2-플루오로에틸 프로피오네이트, 2,2-디플루오로에틸 프로피오네이트,
 2,2,2-트리플루오로에틸 프로피오네이트, 2,2,2-트리플루오로에틸
 3-플루오로프로파노에이트, 2,2,2-트리플루오로에틸
 3,3-디플루오로프로파노에이트, 2,2,2-트리플루오로에틸
 3,3,3-트리플루오로프로파노에이트 등을 각각 단독으로 또는 이들을 2종 이상
 혼합하여 사용할 수 있다.

[55] 또한, 비수 전해액에 전해질로서 포함되는 리튬염은 리튬 이차전지용 비수 전해액에 통상적으로 사용되는 것들이 제한 없이 사용될 수 있는데, 상기 리튬염의 대표적인 예로는 LiPF_6 , LiBF_4 , LiSbF_6 , LiAsF_6 , LiClO_4 , $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$, $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 등을 들 수 있다. 더불어, 본 발명의 리튬 이차전지에 있어서, 전지 안전성을 향상 시키기 위하여 비수 전해액은 비닐 에틸렌 카보네이트, 숙시노니트릴, 사이클로헥실 벤젠, 비페닐, 1,3-디옥솔란-2-오닐메틸 알릴 술포네이트 등을 본 발명의 목적을 저해하지 않는 한도 내에서 더 함유할 수 있다.

[56] 본 발명의 리튬 이차전지에 사용되는 리튬이온을 흡장 및 방출할 수 있는 음극으로는 리튬 이차전지 제조에 통상적으로 사용되던 것들이 모두 사용될 수 있다. 예를 들어, 리튬이온을 흡장 및 방출할 수 있는 음극으로서 주로 사용되는 탄소재로는 저결정 탄소 및 고결정성 탄소 등이 모두 사용될 수 있다. 저결정성 탄소로는 연화탄소(soft carbon) 및 경화탄소(hard carbon)가 대표적이며, 고결정성 탄소로는 천연 흑연, 키시흑연(Kish graphite), 열분해 탄소(pyrolytic carbon), 액정 피치계 탄소섬유(mesophase pitch based carbon fiber), 탄소 미소구체(meso-carbon microbeads), 액정피치(Mesophase pitches) 및 석유와 석탄계 코크스(petroleum or coal tar pitch derived cokes) 등의 고온 소성탄소가 대표적이다. 이때 음극은 결합제를 포함할 수 있으며, 결합제로는 비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 코폴리머(PVDF-co-HFP), 폴리비닐리덴플루오라이드(polyvinylidene fluoride), 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile), 폴리메틸메타크릴레이트(polymethylmethacrylate) 등, 다양한 종류의 바인더 고분자가 사용될 수 있다.

[57] 본 발명의 리튬 이차전지의 전극은 통상적인 방법, 예를 들어 전극 활물질 입자와 바인더 고분자를 필요에 따라 도전재, 분산제와 함께 용매에 첨가하여 슬러리를 제조한 후, 집전체에 도포 및 압축한 다음 건조하여 제조할 수 있다. 이때, 양극은 집전체 상에 도포된 양극 활물질층의 두께, 바인더 고분자의 양, 공정 조건 등을 조절하여 당업자가 용이하게 제조할 수 있음은 당연하다 할 것이다.

[58] 또한, 양극과 음극 사이는 통상적으로 세퍼레이터가 개재되는데, 종래에 세퍼레이터로 사용된 통상적인 다공성 고분자 필름, 예를 들어 에틸렌 단독중합체, 프로필렌 단독중합체, 에틸렌/부텐 공중합체, 에틸렌/헥센 공중합체 및 에틸렌/메타크릴레이트 공중합체 등과 같은 폴리올레핀계 고분자로 제조한

다공성 고분자 필름이 단독으로 또는 이들을 적층하여 사용될 수 있다. 이 외에 통상적인 다공성 부직포, 예를 들어 고풍점의 유리 섬유, 폴리에틸렌테레프탈레이트 섬유 등으로 된 부직포를 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

- [59] 본 발명의 리튬 이차전지의 외형은 특별한 제한이 없으나, 캔을 사용한 원통형, 각형, 파우치(pouch)형 또는 코인(coin)형 등이 될 수 있다.

발명의 실시를 위한 형태

- [60] 이하, 본 발명을 구체적으로 설명하기 위해 실시예를 들어 상세하게 설명하기로 한다. 그러나, 본 발명에 따른 실시예는 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 아래에서 상술하는 실시예에 한정되는 것으로 해석되어서는 안 된다. 본 발명의 실시예는 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 보다 완전하게 설명하기 위해서 제공되는 것이다.

[61] [실시예 1]

- [62] 에틸렌 카보네이트(ethylene carbonate, EC): 프로필렌 카보네이트(propylene carbonate, PC): 디에틸 카보네이트(diethyl carbonate, DEC) = 3:2:5(w:w)의 조성을 갖는 혼합 유기용매에 1M의 LiPF_6 를 혼합하여 비수전해액을 제조하고, 비수전해액 100 중량부 대비 0.5 중량부의 비닐 에틸렌 카보네이트(VEC)와 0.5 중량부의 부티로니트릴(BN) 을 첨가하여 비수 전해액을 제조하였다.

- [63] $\text{LiCoO}_2:\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2 = 7:3$ 의 중량비로 혼합한 양극 및 인조 흑연으로 된 음극을 구비한 파우치형 전지에 전술한 비수 전해액을 주액하여 전지를 제조하였다.

- [64] 이렇게 제조된 파우치형 전지의 초기효율, 수명특성, 및 고온 스웰링 시 두께 변화를 표 1에 나타내었다.

[65] [실시예 2]

- [66] 부티로니트릴의 함량을 비수전해액 100 중량부 대비 2 중량부로 변화시킨 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 파우치형 전지를 제조하였다.

[67] [실시예 3]

- [68] 부티로니트릴의 함량을 비수전해액 100 중량부 대비 5.0 중량부로 변화시킨 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 파우치형 전지를 제조하였다.

[69] [실시예 4]

- [70] 부티로니트릴의 함량을 비수전해액 100 중량부 대비 10.0 중량부로 변화시킨 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 파우치형 전지를 제조하였다.

[71] [실시예 5]

- [72] 비닐 에틸렌 카보네이트의 함량을 비수전해액 100 중량부 대비 1.0 중량부로 변화시킨 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 파우치형 전지를 제조하였다.

[73] [실시예 6]

- [74] 부티로니트릴의 함량을 비수전해액 100 중량부 대비 2 중량부로 변화시킨 것을 제외하고는 실시예 5와 동일한 방법으로 파우치형 전지를 제조하였다.
- [75] [실시예 7]
- [76] 부티로니트릴의 함량을 비수전해액 100 중량부 대비 5 중량부로 변화시킨 것을 제외하고는 실시예 5와 동일한 방법으로 파우치형 전지를 제조하였다.
- [77] [실시예 8]
- [78] 부티로니트릴의 함량을 비수전해액 100 중량부 대비 10.0 중량부로 변화시킨 것을 제외하고는 실시예 5와 동일한 방법으로 파우치형 전지를 제조하였다.
- [79] [실시예 9]
- [80] 비닐 에틸렌 카보네이트의 함량을 비수전해액 100 중량부 대비 3.0 중량부로 변화시킨 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 파우치형 전지를 제조하였다.
- [81] [실시예 10]
- [82] 부티로니트릴의 함량을 비수전해액 100 중량부 대비 2 중량부로 변화시킨 것을 제외하고는 실시예 9와 동일한 방법으로 파우치형 전지를 제조하였다.
- [83] [실시예 11]
- [84] 부티로니트릴의 함량을 비수전해액 100 중량부 대비 5 중량부로 변화시킨 것을 제외하고는 실시예 9와 동일한 방법으로 파우치형 전지를 제조하였다.
- [85] [실시예 12]
- [86] 부티로니트릴의 함량을 비수전해액 100 중량부 대비 10.0 중량부로 변화시킨 것을 제외하고는 실시예 9와 동일한 방법으로 파우치형 전지를 제조하였다.
- [87] [실시예 13]
- [88] 비닐 에틸렌 카보네이트의 함량을 비수전해액 100 중량부 대비 5.0 중량부로 변화시킨 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 파우치형 전지를 제조하였다.
- [89] [실시예 14]
- [90] 부티로니트릴의 함량을 비수전해액 100 중량부 대비 2 중량부로 변화시킨 것을 제외하고는 실시예 13과 동일한 방법으로 파우치형 전지를 제조하였다.
- [91] [실시예 15]
- [92] 부티로니트릴의 함량을 비수전해액 100 중량부 대비 5 중량부로 변화시킨 것을 제외하고는 실시예 13과 동일한 방법으로 파우치형 전지를 제조하였다.
- [93] [실시예 16]
- [94] 부티로니트릴의 함량을 비수전해액 100 중량부 대비 10.0 중량부로 변화시킨 것을 제외하고는 실시예 13과 동일한 방법으로 파우치형 전지를 제조하였다.
- [95] [실시예 17]
- [96] 부티로니트릴 대신 발레로니트릴의 함량을 비수전해액 100 중량부 대비 0.5 중량부 첨가한 것을 제외하고는 실시예 9와 동일한 방법으로 파우치형 전지를 제조하였다.

[97] [실시예 18]

[98] 부티로니트릴 대신 발레로니트릴의 함량을 비수전해액 100 중량부 대비 2 중량부 첨가한 것을 제외하고는 실시예 9와 동일한 방법으로 파우치형 전지를 제조하였다.

[99] [실시예 19]

[100] 부티로니트릴 대신 발레로니트릴의 함량을 비수전해액 100 중량부 대비 5 중량부 첨가한 것을 제외하고는 실시예 9와 동일한 방법으로 파우치형 전지를 제조하였다.

[101] [실시예 20]

[102] 부티로니트릴 대신 발레로니트릴의 함량을 비수전해액 100 중량부 대비 10.0 중량부 첨가한 것을 제외하고는 실시예 9와 동일한 방법으로 파우치형 전지를 제조하였다.

[103] [실시예 21]

[104] 혼합 유기용매로서 에틸렌 카보네이트(ethylene carbonate, EC): 프로필렌 카보네이트(propylene carbonate, PC): 에틸 프로피오네이트(ethyl propionate, EP) = 3:2:5(w:w)의 혼합 유기용매를 사용한 것을 제외하고는 실시예 17과 동일한 방법으로 파우치형 전지를 제조하였다.

[105] [실시예 22]

[106] 혼합 유기용매로서 에틸렌 카보네이트(ethylene carbonate, EC): 프로필렌 카보네이트(propylene carbonate, PC): 에틸 프로피오네이트(ethyl propionate, EP) = 3:2:5(w:w)의 혼합 유기용매를 사용한 것을 제외하고는 실시예 18과 동일한 방법으로 파우치형 전지를 제조하였다.

[107] [실시예 23]

[108] 혼합 유기용매로서 에틸렌 카보네이트(ethylene carbonate, EC): 프로필렌 카보네이트(propylene carbonate, PC): 에틸 프로피오네이트(ethyl propionate, EP) = 3:2:5(w:w)의 혼합 유기용매를 사용한 것을 제외하고는 실시예 19와 동일한 방법으로 파우치형 전지를 제조하였다.

[109] [실시예 24]

[110] 혼합 유기용매로서 에틸렌 카보네이트(ethylene carbonate, EC): 프로필렌 카보네이트(propylene carbonate, PC): 에틸 프로피오네이트(ethyl propionate, EP) = 3:2:5(w:w)의 혼합 유기용매를 사용한 것을 제외하고는 실시예 20과 동일한 방법으로 파우치형 전지를 제조하였다.

[111] [실시예 25]

[112] 양극으로서 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 만을 사용한 것을 제외하고는 실시예 6과 동일한 방법으로 파우치형 전지를 제조하였다.

[113] [실시예 26]

[114] 양극으로서 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ 만을 사용한 것을 제외하고는 실시예 6과 동일한 방법으로 파우치형 전지를 제조하였다.

[115] [실시예 27]

[116] 비수전해액의 혼합 유기용매 성분과 조성을 에틸렌 카보네이트(ethylene carbonate, EC): 에틸메틸 카보네이트(ethyl methyl carbonate, EMC): 디에틸 카보네이트(diethyl carbonate, DEC) = 3:4:3(w:w)으로 변화시킨 것을 제외하고는 실시예 6과 동일한 방법으로 파우치형 전지를 제조하였다.

[117]

[118] [비교예 1]

[119] 비닐 에틸렌 카보네이트(VEC)와 부티로니트릴(BN)을 첨가하지 않은 사용하지 않은 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 파우치형 전지를 제조하였다.

[120] [비교예 2]

[121] 비수전해액 100 중량부 대비 비닐렌 카보네이트(vinylene carbonate, VC)를 3 중량부 첨가한 것을 제외하고는 비교예 1과 동일한 방법으로 파우치형 전지를 제조하였다.

[122] [비교예 3]

[123] 비수전해액 100 중량부 대비 부티로니트릴(BN)을 10.0 중량부 첨가한 것을 제외하고는 비교예 1과 동일한 방법으로 파우치형 전지를 제조하였다.

[124] [비교예 4]

[125] 비수전해액 100 중량부 대비 발레로니트릴(VN)을 10.0 중량부 첨가한 것을 제외하고는 비교예 1과 동일한 방법으로 파우치형 전지를 제조하였다.

[126] [비교예 5]

[127] 비수전해액 100 중량부 대비 비닐 에틸렌 카보네이트(VEC)를 5.0 중량부 첨가한 것을 제외하고는 비교예 1과 동일한 방법으로 파우치형 전지를 제조하였다.

[128] [비교예 6]

[129] 비수전해액 100 중량부 대비 비닐렌 카보네이트(VC)를 3.0 중량부, 부티로니트릴(BN)을 5.0 중량부 첨가한 것을 제외하고는 비교예 1과 동일한 방법으로 파우치형 전지를 제조하였다.

[130] [비교예 7]

[131] 비수전해액 100 중량부 대비 비닐렌 카보네이트(VC)를 3.0 중량부, 발레로니트릴(VN)을 5.0 중량부 첨가한 것을 제외하고는 비교예 1과 동일한 방법으로 파우치형 전지를 제조하였다.

[132] [비교예 8]

[133] 양극으로서 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 만을 사용한 것을 제외하고는 비교예 1과 동일한 방법으로 파우치형 전지를 제조하였다.

[134] [비교예 9]

[135] 양극으로서 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ 만을 사용한 것을 제외하고는 비교예 1과 동일한 방법으로 파우치형 전지를 제조하였다.

[136] [비교예 10]

[137] 양극으로서 LiCoO_2 만을 사용한 것을 제외하고는 비교예 1과 동일한 방법으로 파우치형 전지를 제조하였다.

[138] [비교예 11]

[139] 비수전해액 100 중량부 대비 3.0 중량부의 비닐 에틸렌 카보네이트(VEC)와 2.0 중량부의 아세토니트릴(AcN)을 비수전해액에 첨가한 것을 제외하고는 비교예 8과 동일한 방법으로 파우치형 전지를 제조하였다.

[140]

[141] [전지의 초기 성능 및 수명 성능 평가 방법]

[142] 실시예 및 비교예에서 제조된 파우치형 전지를 전해액 주액 후 상온에서 2일동안 에이징(aging)한 다음, 0.2C-rate로 50분 충전하였다. 이어서, degas/reseal하고 실온에서 0.2C로 4.2V까지 정전류/정전압 조건으로 충전하고, 0.2C로 3.0V까지 정전류 조건으로 방전한 것을 초기 충전이라 한다. 이때 방전용량 대비 충전용량의 비율을 초기효율이라 한다. 초기 충전 후 동일 전압 영역에서 1.0 C-rate로 충방전을 400회 실시하고 초기 방전용량 대비 400회 용량 유지율을 하기 표 1에 나타내었다.

[143] [고온 저장시 두께변화 평가 방법]

[144] 전술한 방법에 따라 실시예 및 비교예에서 제조된 파우치형 전지를 초기 충전한 후, 동일 전압영역에서 1.0 C-rate로 충방전을 4회 실시하고, 1.0 C-rate로 4.2V로 충전한 후 상온에서 90°C까지 1시간 동안 승온시키고, 90°C에서 4시간 동안 유지 후 상온과 고온에서의 두께 변화를 측정하여 증가율을 하기 표 1에 나타내었다.

[145] 표 1

	초기효율 (%)	400회 용량유지율(%)	고온 두께변화 (mm)
실시예 1	90.1	80.6	1.98
실시예 2	90.2	79.8	1.68
실시예 3	90.1	76.9	0.90
실시예 4	90.2	73.7	0.70
실시예 5	90.0	83.4	1.79
실시예 6	90.0	83.0	1.42
실시예 7	90.2	82.1	0.72
실시예 8	90.4	78.7	0.57
실시예 9	90.4	86.3	1.03
실시예 10	90.5	86.2	0.90
실시예 11	90.4	85.3	0.55
실시예 12	90.1	84.3	0.40
실시예 13	90.0	86.9	0.87
실시예 14	90.4	86.9	0.70
실시예 15	90.1	86.7	0.48
실시예 16	90.4	86.3	0.28
실시예 17	90.4	86.2	1.06
실시예 18	90.4	86.0	0.90
실시예 19	90.2	85.2	0.61
실시예 20	90.0	84.5	0.41
실시예 21	90.5	86.6	1.24
실시예 22	90.6	86.3	1.09
실시예 23	90.6	86.5	0.68
실시예 24	90.7	85.3	0.46
실시예 25	88.9	84.2	1.79
실시예 26	87.5	82.6	2.04
실시예 27	90.6	82.8	1.56
비교예 1	81.7	6.4	2.65
비교예 2	90.7	87.6	2.98

비교예 3	66.6	5.2	2.31
비교예 4	67.4	7.3	2.37
비교예 5	90.2	87.0	2.13
비교예 6	90.1	85.0	2.46
비교예 7	90.0	85.7	2.54
비교예 8	82.3	5.5	3.35
비교예 9	81.2	6.9	3.95
비교예 10	81.2	19.1	0.32
비교예 11	65.7	0.2	2.94

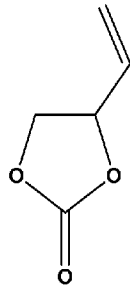
[146]

청구범위

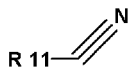
[청구항 1]

리튬이온을 흡장 및 방출할 수 있는 음극, 리튬 함유 산화물로 된 양극 및 비수 전해액을 구비하는 리튬 이차전지에 있어서, 상기 리튬 함유 산화물은 리튬 니켈계 산화물을 포함하고, 상기 비수 전해액은 하기 화학식 1로 표시되는 비닐 에틸렌 카보네이트(vinyl ethylene carbonate, VEC) 및 하기 화학식 2로 표시되는 모노 니트릴(mono-nitrile)을 동시에 함유하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지.

<화학식 1>



<화학식 2>



상기 화학식 2에서, R11은 탄소수 2 내지 6인 알킬기이다.

[청구항 2]

제1항에 있어서, 상기 리튬 함유 산화물은 상기 리튬 니켈계 산화물과 LiCoO_2 의 혼합물인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지.

[청구항 3]

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 리튬 니켈계 산화물은 LiNiO_2 , $\text{Li}_{1-x}(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)\text{O}_2$ ($-0.1 \leq x \leq 0.1$, $0 < a < 1$, $0 < b < 1$, $0 < c < 1$, $a+b+c=1$), $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ ($0 \leq y < 1$), $\text{LiNi}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$ ($0 \leq y < 1$), $\text{Li}(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)\text{O}_4$ ($0 < a < 2$, $0 < b < 2$, $0 < c < 2$, $a+b+c=2$) 및 $\text{LiMn}_{2-z}\text{Ni}_z\text{O}_4$ ($0 < z < 2$)으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지.

[청구항 4]

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 리튬 니켈계 산화물은 $\text{Li}_{1-x}(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)\text{O}_2$ ($-0.1 \leq x \leq 0.1$, $0 < a < 1$, $0 < b < 1$, $0 < c < 1$, $a+b+c=1$)인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지.

[청구항 5]

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 리튬 니켈계 산화물은 $\text{Li}_{1-x}(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)\text{O}_2$ ($-0.1 \leq x \leq 0.1$, $0.5 \leq a \leq 0.8$, $0.1 \leq b \leq 0.2$, $0.1 \leq c \leq 0.3$, $a+b+c=1$)인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지.

[청구항 6]

제1항에 있어서, 상기 모노 니트릴 화합물은 프로피오니트릴(propionitrile), 부티로니트릴(Butyronitrile), 발레로니트릴(Valeronitrile), 헥산니트릴(hexanitrile) 및 헵탄니트릴(heptanenitrile)로 이루어진 군으로부터 선택된 어느

하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지.

[청구항 7]

제1항에 있어서, 상기 모노 니트릴 화합물은 부티로니트릴(Butyronitrile), 발레로니트릴(Valeronitrile) 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지.

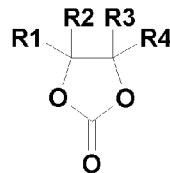
[청구항 8]

제1항에 있어서, 상기 비닐 에틸렌 카보네이트의 함량은 비수 전해액 100 중량부를 기준으로 0.1 내지 5.0 중량부이고, 상기 모노 니트릴 화합물의 함량은 비수 전해액 총 중량을 기준으로 0.1 내지 10.0 중량부인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지.

[청구항 9]

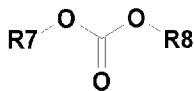
제1항에 있어서, 상기 유기 전해액은 하기 화학식 3으로 표시되는 환형 카보네이트 화합물 및 하기 화학식 4로 표시되는 선형 카보네이트 화합물로 된 혼합 유기용매를 함유하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지.

<화학식 3>



상기 화학식 3에서, R1 내지 R4은 각각 서로 독립적으로 수소원자, 플루오르 원소(fluorine) 및 탄소수가 1 내지 4인 알킬기로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나이다.

<화학식 4>



상기 화학식 4에서, R7 및 R8은 각각 서로 독립적으로 탄소수가 1 내지 4인 알킬기로서, 상기 알킬기는 선택적으로 적어도 하나 이상의 수소원자가 플루오르 원소(fluorine)로 치환될 수 있다.

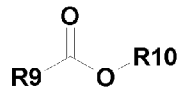
[청구항 10]

제9항에 있어서, 상기 환형 카보네이트 화합물은 에틸렌 카보네이트 또는 에틸렌 카보네이트와 프로필렌 카보네이트의 혼합물인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지.

[청구항 11]

제9항에 있어서, 상기 혼합 유기용매는 하기 화학식 5로 표시되는 선형 에스테르 화합물을 더 함유하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지.

<화학식 5>

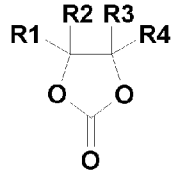


상기 화학식 5에서, R9 및 R10은 각각 서로 독립적으로 탄소수가 1 내지 4인 알킬기로서, 상기 알킬기는 선택적으로 적어도 하나 이상의 수소원자가 플루오르 원소(fluorine)로 치환될 수 있다.

[청구항 12]

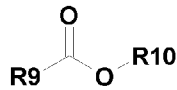
제1항에 있어서, 상기 유기 전해액은 하기 화학식 3으로 표시되는 환형 카보네이트 화합물 및 하기 화학식 5로 표시되는 선형 에스테르 화합물로 된 혼합 유기용매를 함유하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지.

<화학식 3>



상기 화학식 3에서, R1 내지 R4은 각각 서로 독립적으로 수소원자, 플루오르원소(fluorine) 및 탄소수가 1 내지 4인 알킬기로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나이다.

<화학식 5>



상기 화학식 5에서, R9 및 R10은 각각 서로 독립적으로 탄소수가 1 내지 4인 알킬기로서, 상기 알킬기는 선택적으로 적어도 하나 이상의 수소원자가 플루오르 원소(fluorine)로 치환될 수 있다.

[청구항 13]

제11항 또는 제12항에 있어서, 상기 선형 에스테르 화합물은 에틸 프로피오네이트인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지.