



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년02월11일
 (11) 등록번호 10-1946011
 (24) 등록일자 2019년01월30일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 H01M 10/0567 (2010.01) H01M 10/052 (2010.01)
 H01M 10/0569 (2010.01) H01M 4/36 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2011-0095812
 (22) 출원일자 2011년09월22일
 심사청구일자 2016년08월30일
 (65) 공개번호 10-2013-0032104
 (43) 공개일자 2013년04월01일
 (56) 선행기술조사문헌
 JP2001143748 A*
 JP2000294273 A*
 JP11067272 A*
 JP06349523 A*
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
 삼성전자주식회사
 경기도 수원시 영통구 삼성로 129 (매탄동)
 (72) 발명자
 강윤석
 경기도 성남시 분당구 내정로 186, 롯데아파트
 133-3001 (수내동, 파크타운)
 박민식
 경기도 수원시 팔달구 권광로142번길 43-6, 617호
 (인계동, 송악화이트빌)
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
 리앤목특허법인

전체 청구항 수 : 총 24 항

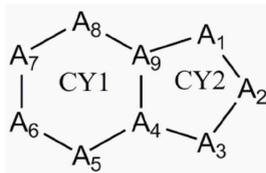
심사관 : 김은진

(54) 발명의 명칭 리튬 이차 전지용 전해질 및 이를 채용한 리튬 전지

(57) 요약

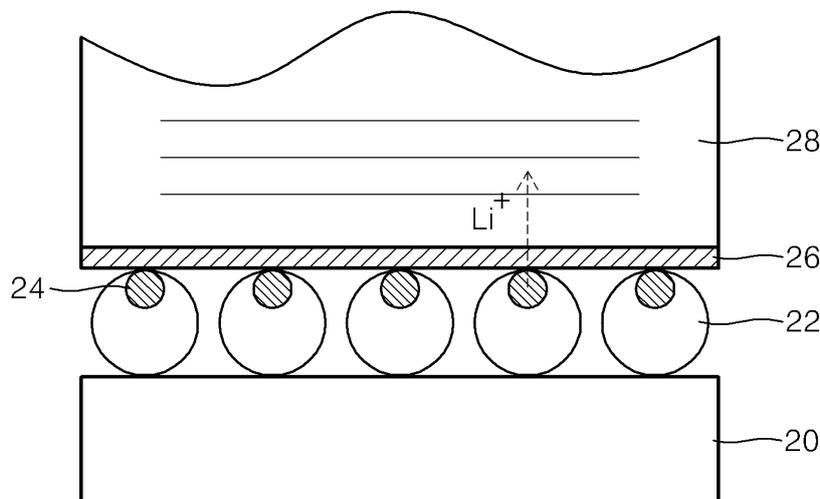
리튬염, 비수성 유기 용매, 및 하기 화학식 1로 표시되는 첨가제를 포함하는 리튬 이차 전지용 전해질을 제공한다.

[화학식 1]



상기 화학식 1에서 A₁ 내지 A₉, CY1 및 CY2는 명세서에 기재된 바와 같다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

문준영

서울특별시 관악구 청룡길 78 104동 1304호 (봉천동, 서울대입구아이원아파트)

박진환

서울특별시 중구 다산로 32, 6동 102호 (신당동, 남산타운)

이동준

서울특별시 금천구 가산로 99 110동 501호 (가산동, 두산위브아파트)

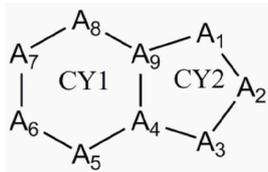
명세서

청구범위

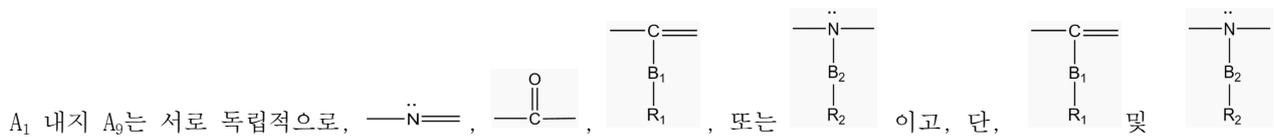
청구항 1

리튬염, 비수성 유기 용매, 및 하기 화학식 1로 표시되는 첨가제를 포함하는 리튬 이차 전지용 전해질:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,



CY1은 탄소수 3 내지 6의 방향족 고리이고, CY2는 탄소수 3 내지 5의 방향족 고리 또는 비방향족 고리이고;

B₁ 및 B₂는 서로 독립적으로, 단일결합, $\text{---}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}\text{---}$, 또는 C1-C5의 알킬렌기이며;

상기 R₁ 및 R₂는 서로 독립적으로, 수소, 시아노기, -C=N(R_a), -SR_b, -S(=O)R_a, -S(=O)₂R_a, -PR_a, 치환 또는 비치환된 C1-C20의 알킬기, 치환 또는 비치환된 C1-C20의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C2-C20의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 C2-C20의 알킬닐기, C2-C20의 알킬렌 옥사이드기, 치환 또는 비치환된 C3-C30의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C6-C30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 C6-C30의 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 C6-C30의 헤테로아릴기, 또는 이들의 조합이고, 여기서 R_a는 수소, C1-C10의 알킬기, 또는 C6-C20의 아릴기이고 R_b는 C1-C10의 알킬기 또는 C6-C20의 아릴기이며;

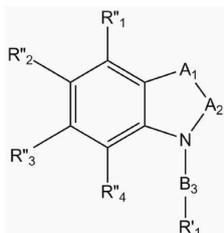
단, 상기 R₁ 및 R₂ 중 하나 이상이 C=N(R_a), -SR_b, -PR_a, 치환 또는 비치환된 C1-C20의 알콕시기, C2-C20의 알킬렌 옥사이드기, 치환 또는 비치환된 C6-C30의 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 C6-C30의 헤테로아릴기로 이루어진 군에서 선택되는 극성 작용기를 포함한다.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 첨가제가 하기 화학식 2로 표시되는 리튬 이차 전지용 전해질:

[화학식 2]



상기 화학식 2에서,

A₁ 및 A₂는 서로 독립적으로, $\text{---}\ddot{\text{N}}\text{=}$, $\begin{array}{c} \text{---C=} \\ | \\ \text{B}_4 \\ | \\ \text{R}'_2 \end{array}$, $\text{---}\text{N}\text{---}$ 또는 $\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ \text{---C---} \end{array}$ 이고, 단, $\text{---}\ddot{\text{N}}\text{=}$ 및 $\text{---}\text{N}\text{---}$ 중 적어도 하나를 포함하며;

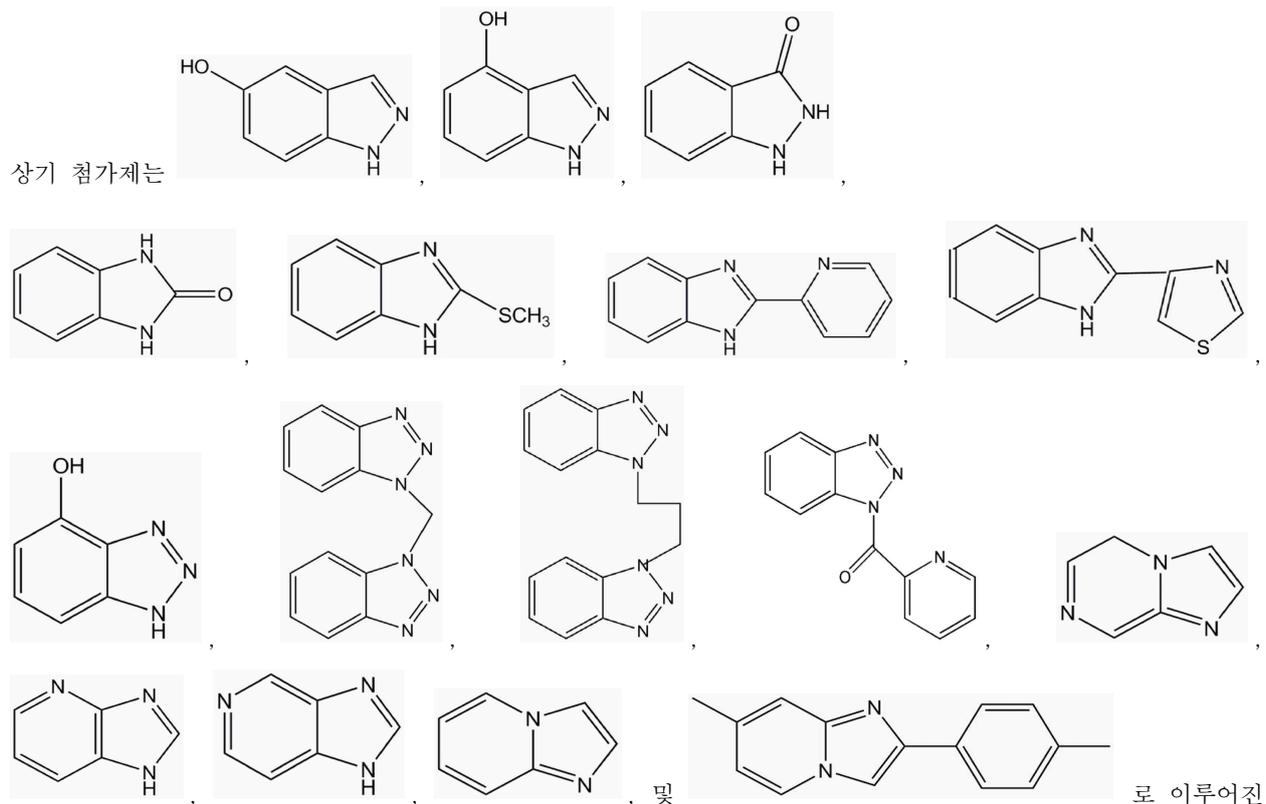
B₃ 및 B₄는 서로 독립적으로, 단일결합, $\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ \text{---C---} \end{array}$, 또는 C1-C5의 알킬렌기이며;

상기 R'₁, R'₂, R''₁, R''₂, R''₃ 및 R''₄는 서로 독립적으로, 수소, 시아노기, -C=N(R_a), -SR_b, -S(=O)R_a, -S(=O)₂R_a, -PR_a, 치환 또는 비치환된 C1-C20의 알킬기, 치환 또는 비치환된 C1-C20의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C2-C20의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 C2-C20의 알킬닐기, C2-C20의 알킬렌 옥사이드기, 치환 또는 비치환된 C3-C30의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C6-C30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 C6-C30의 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 C6-C30의 헤테로아릴기, 또는 이들의 조합이고, 여기서 R_a는 수소, C1-C10의 알킬기, 또는 C6-C20의 아릴기이고 R_b는 C1-C10의 알킬기 또는 C6-C20의 아릴기이며;

단, 상기 R'₁, R'₂, R''₁, R''₂, R''₃ 및 R''₄중 하나 이상이 C=N(R_a), -SR_b, -PR_a, 치환 또는 비치환된 C1-C20의 알콕시기, C2-C20의 알킬렌 옥사이드기, 치환 또는 비치환된 C6-C30의 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 C6-C30의 헤테로아릴기로 이루어진 군에서 선택되는 극성 작용기를 포함한다.

청구항 3

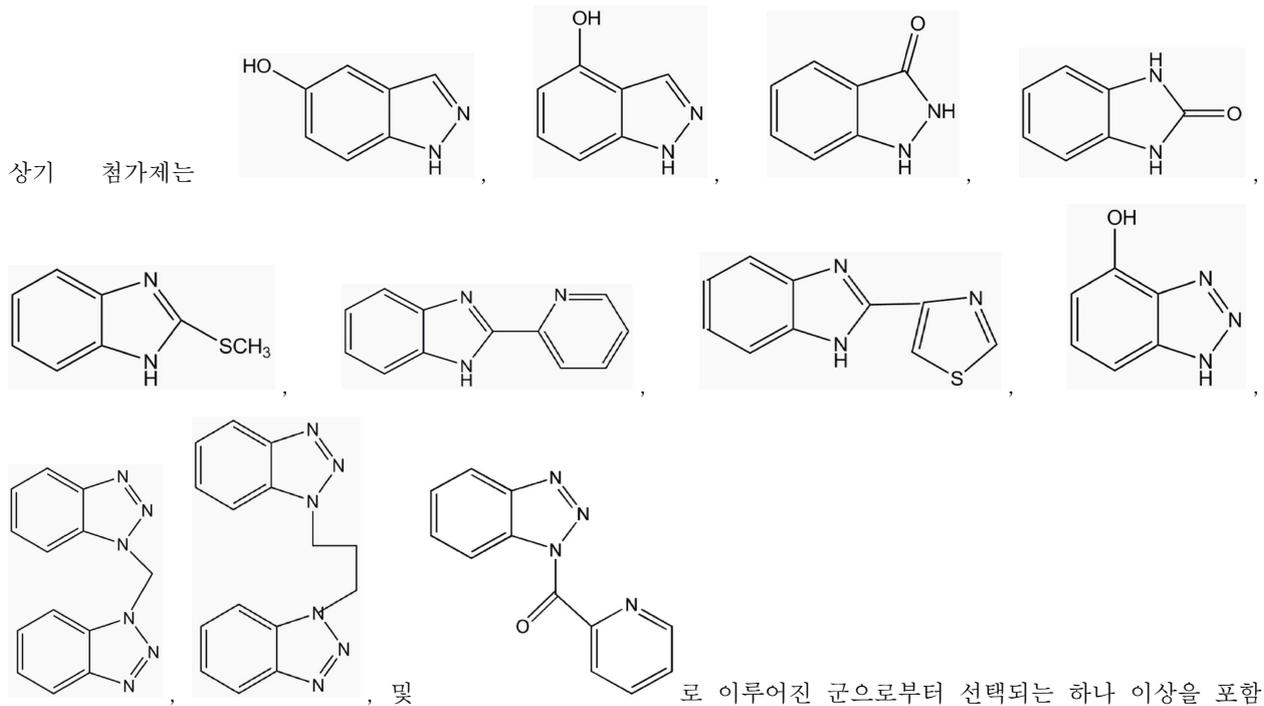
제 1 항에 있어서,



군으로부터 선택되는 하나 이상을 포함하는 리튬 이차 전지용 전해질.

청구항 4

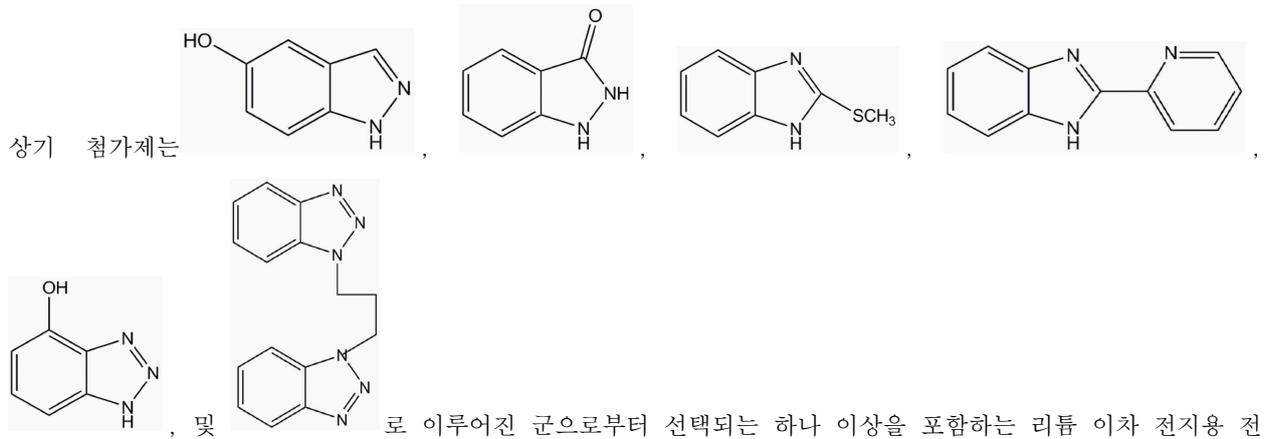
제 1 항에 있어서,



하는 리튬 이차 전지용 전해질.

청구항 5

제 1 항에 있어서,



청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 첨가제가 전해질 총 중량에 대하여, 0.005 내지 10 중량%의 범위로 포함되는 리튬 이차 전지용 전해질.

청구항 7

제 6 항에 있어서,

상기 첨가제가 전해질 총 중량에 대하여, 0.01 내지 5 중량%의 범위로 포함되는 리튬 이차 전지용 전해질.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

상기 리튬염이 LiPF_6 , LiBF_4 , LiSbF_6 , LiAsF_6 , LiCF_3SO_3 , $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}$, $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$, $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$, LiClO_4 , LiAlO_4 ,

LiAlCl₄, LiBPh₄, LiN(C_xF_{2x+1}SO₂)(C_xF_{2y+1}SO₂)(여기서, x 및 y는 자연수이다), LiCl, LiI, LIBOB(리튬 비스옥살레이트 보레이트) 또는 이들의 조합을 포함하는 리튬 이차 전지용 전해질.

청구항 9

제 1 항에 있어서,

상기 비수성 유기 용매가 카보네이트계, 에스테르계, 에테르계, 케톤계, 알코올계, 비양성자성 용매 또는 이들의 조합인 리튬 이차 전지용 전해질.

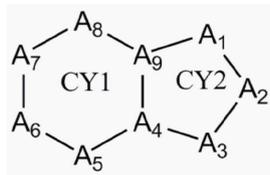
청구항 10

리튬 이온의 삽입 및 탈리가 가능한 양극 활물질을 포함하는 양극;

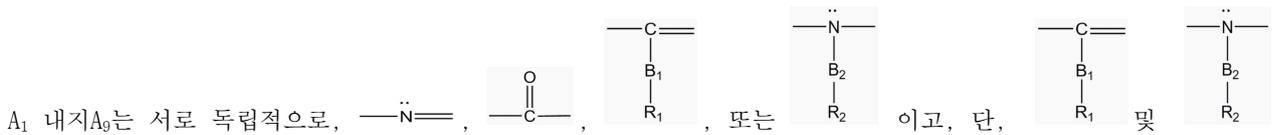
리튬 이온의 삽입 및 탈리가 가능한 음극 활물질을 포함하는 음극; 및 상기 양극과 상기 음극 사이에 전해질을 포함하고,

상기 전해질이 리튬염, 비수성 유기 용매, 및 하기 화학식 1로 표시되는 첨가제를 포함하는 리튬 이차 전지;

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,



CY1은 탄소수 3 내지 6의 방향족 고리이고, CY2는 탄소수 3 내지 5의 방향족 고리 또는 비방향족 고리이고;

B₁ 및 B₂는 서로 독립적으로, 단일결합, $\text{---}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}\text{---}$, 또는 C1-C5의 알킬렌기이며;

상기 R₁ 및 R₂는 서로 독립적으로, 수소, 시아노기, -C=N(R_a), -SR_b, -S(=O)R_a, -S(=O)₂R_a, -PR_a, 치환 또는 비치환된 C1-C20의 알킬기, 치환 또는 비치환된 C1-C20의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C2-C20의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 C2-C20의 알키닐기, C2-C20의 알킬렌 옥사이드기, 치환 또는 비치환된 C3-C30의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C6-C30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 C6-C30의 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 C6-C30의 헤테로아릴기, 또는 이들의 조합이고, 여기서 R_a는 수소, C1-C10의 알킬기, 또는 C6-C20의 아릴기이고 R_b는 C1-C10의 알킬기 또는 C6-C20의 아릴기이며;

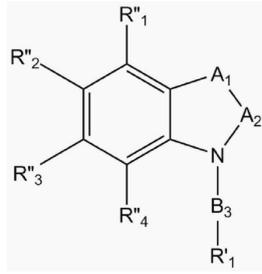
단, 상기 R₁ 및 R₂ 중 하나 이상이 C=N(R_a), -SR_b, -PR_a, 치환 또는 비치환된 C1-C20의 알콕시기, C2-C20의 알킬렌 옥사이드기, 치환 또는 비치환된 C6-C30의 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 C6-C30의 헤테로아릴기로 이루어진 군에서 선택되는 극성 작용기를 포함한다.

청구항 11

제 10 항에 있어서,

하기 화학식 2로 표시되는 첨가제를 포함하는 리튬 이차 전지;

[화학식 2]



상기 화학식 2에서,

A₁ 및 A₂는 서로 독립적으로, $\text{---}\ddot{\text{N}}\text{=}$, $\begin{array}{c} \text{---C=} \\ | \\ \text{B}_4 \\ | \\ \text{R}'_2 \end{array}$, ---N--- 또는 $\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ \text{---C---} \end{array}$ 이고, 단, $\text{---}\ddot{\text{N}}\text{=}$ 및 ---N--- 중 적어도 하나를 포함하며;

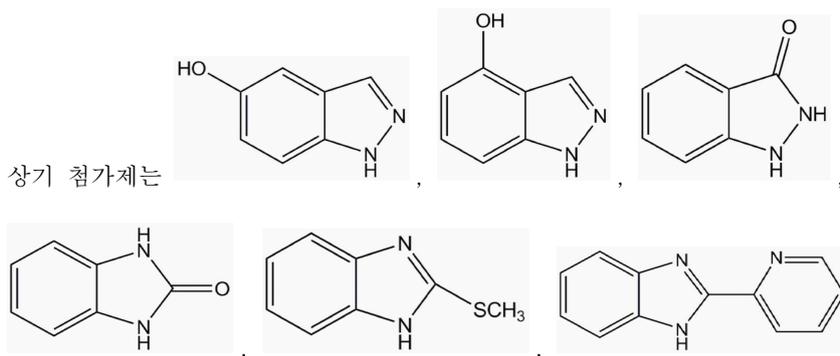
B₃ 및 B₄는 서로 독립적으로, 단일결합, $\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ \text{---C---} \end{array}$, 또는 C1-C5의 알킬렌기이며;

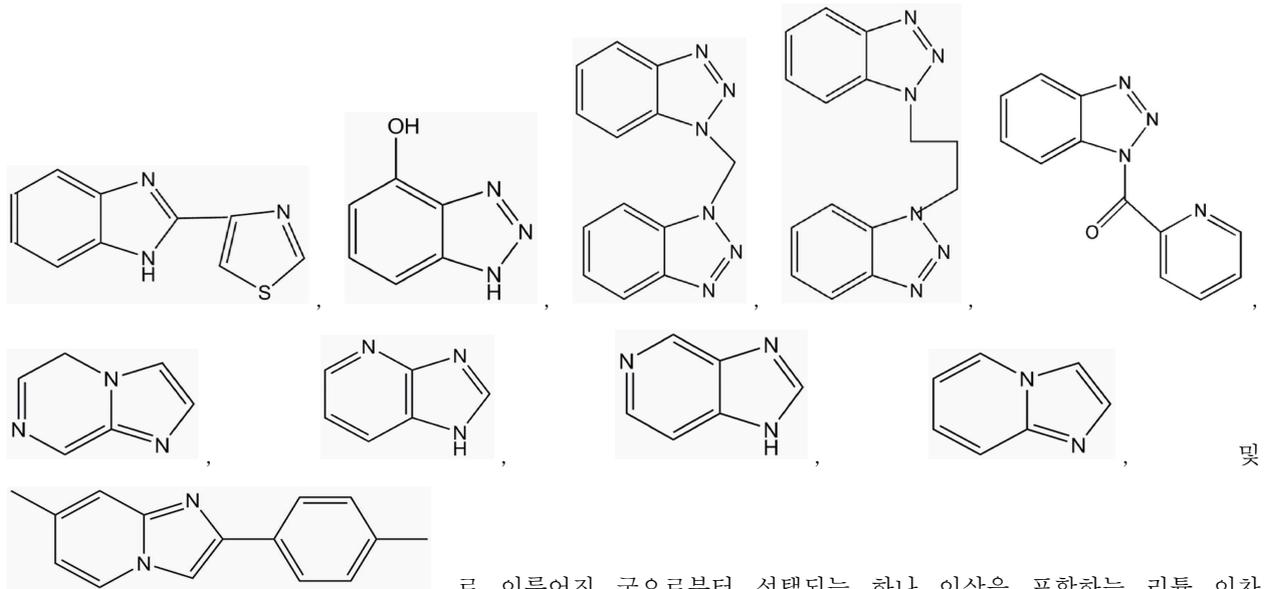
상기 R'₁, R'₂, R''₁, R''₂, R''₃ 및 R''₄는 서로 독립적으로, 수소, 시아노기, -C=N(R_a), -SR_b, -S(=O)R_a, -S(=O)₂R_a, -PR_a, 치환 또는 비치환된 C1-C20의 알킬기, 치환 또는 비치환된 C1-C20의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C2-C20의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 C2-C20의 알킬닐기, C2-C20의 알킬렌 옥사이드기, 치환 또는 비치환된 C3-C30의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C6-C30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 C6-C30의 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 C6-C30의 헤테로아릴기, 또는 이들의 조합이고, 여기서 R_a는 수소, C1-C10의 알킬기, 또는 C6-C20의 아릴기이고 R_b는 C1-C10의 알킬기 또는 C6-C20의 아릴기이며;

단, 상기 R'₁, R'₂, R''₁, R''₂, R''₃ 및 R''₄중 하나 이상이 C=N(R_a), -SR_b, -PR_a, 치환 또는 비치환된 C1-C20의 알콕시기, C2-C20의 알킬렌 옥사이드기, 치환 또는 비치환된 C6-C30의 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 C6-C30의 헤테로아릴기로 이루어진 군에서 선택되는 극성 작용기를 포함한다.

청구항 12

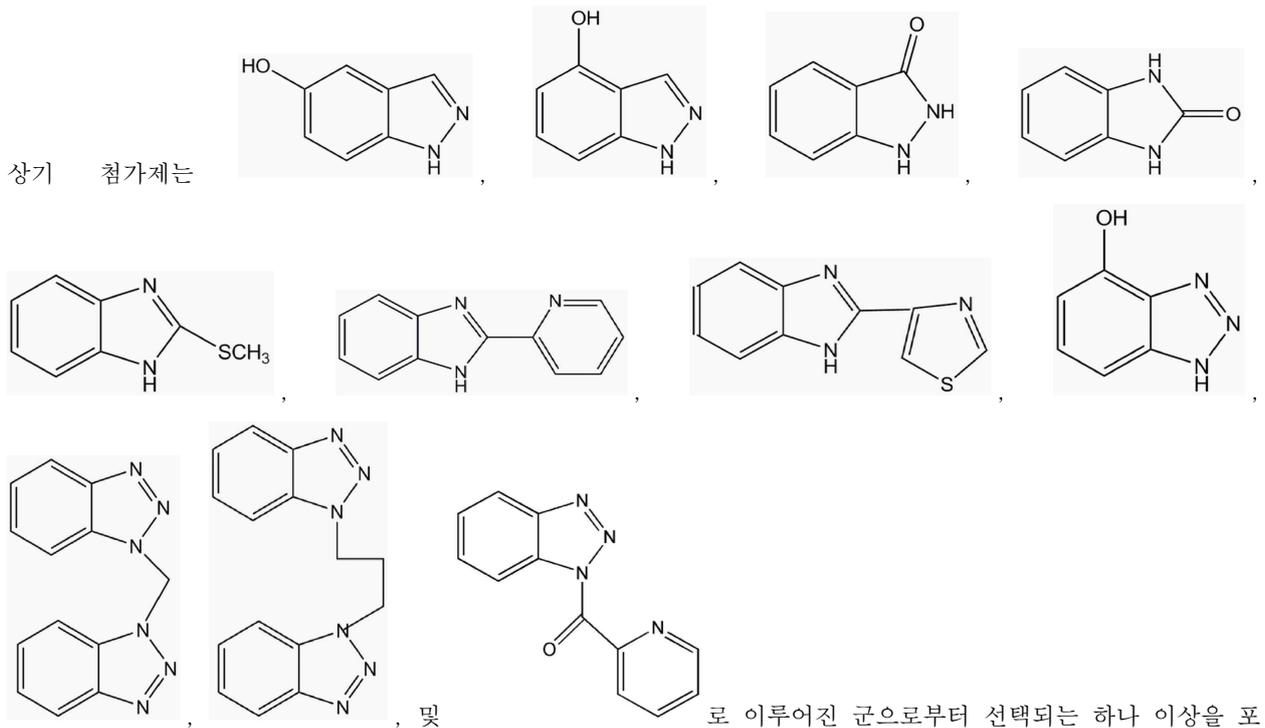
제 10 항에 있어서,





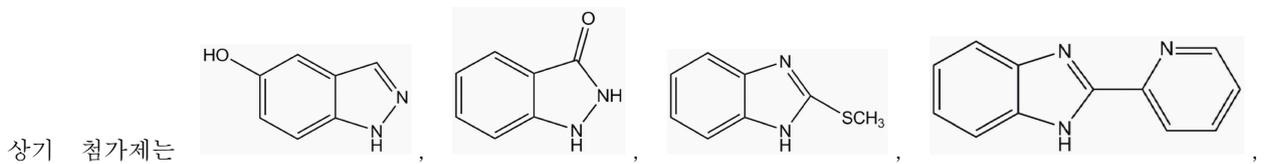
청구항 13

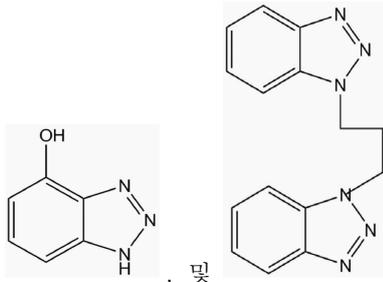
제 10 항에 있어서,



청구항 14

제 10 항에 있어서,





, 및 로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상을 포함하는 리튬 이차 전지.

청구항 15

제 10 항에 있어서,

상기 양극은 그 표면에 형성된 피막을 포함하고, 상기 피막은 상기 전해질 중 첨가제의 일부 또는 전부로부터 유래한 것인 리튬 이차 전지.

청구항 16

제 15 항에 있어서,

상기 피막은 두께가 0.5nm 내지 100nm 인 리튬 이차 전지.

청구항 17

제 10 항에 있어서,

상기 첨가제가 전해질 총 중량에 대하여, 0.005 내지 10 중량%의 범위로 포함되는 리튬 이차 전지.

청구항 18

제 10 항에 있어서,

상기 첨가제가 전해질 총 중량에 대하여, 0.01 내지 5 중량%의 범위로 포함되는 리튬 이차 전지.

청구항 19

제 10 항에 있어서,

상기 양극 활물질이 $LiCoO_2$, $LiNi_{1-x}Co_xO_2$ ($0 \leq x < 1$), $Li_{1-x}M_xO_2$ (M은 Mn 또는 Fe, $0.03 < x < 0.1$), $Li[Ni_xCo_{1-2x}Mn_x]O_2$ ($0 < x < 0.5$), $Li[Ni_xMn_x]O_2$ ($0 < x \leq 0.5$), $Li_{1+x}(M)_{1-y}O_2$ ($0 < x \leq 1$, $0 \leq y < 1$, $2 \leq z \leq 4$, M은 전이금속), LiM_2O_4 (M은 Ti, V, Mn), $LiM_xMn_{2-x}O_4$ (M은 전이금속), $LiFePO_4$, $LiMPO_4$ (M은 Mn, Co, Ni), V_2O_5 , V_2O_3 , $VO_2(B)$, V_6O_{13} , V_4O_9 , V_3O_7 , $Ag_2V_4O_{11}$, $AgVO_3$, LiV_3O_5 , $\delta-Ni_yV_2O_5$, $\delta-NH_4V_4O_{10}$, $Mn_{0.8}V_7O_{16}$, LiV_3O_8 , $Cu_xV_2O_5$, $Cr_xV_6O_{13}$, $M_2(XO_4)_3$ (M은 전이금속, X는 S, P, As, Mo, W, 또는 이들의 조합) 및 $Li_3M_2(PO_4)_3$ (M은 Fe, V, Ti, 또는 이들의 조합)로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상을 포함하는 리튬 이차 전지.

청구항 20

제 10 항에 있어서,

상기 양극 활물질이 $Li_{1+x}(M)_{1-x}O_2$ ($0.05 \leq x \leq 0.2$)을 포함하고, M은 전이금속인 리튬 이차 전지.

청구항 21

제 10 항에 있어서,

상기 양극 활물질은 4.5V ± 0.5V 이상의 작동 전위를 갖는 리튬 이차 전지.

청구항 22

제 10 항에 있어서,

상기 음극 활물질은 바나듐 산화물, 리튬 바나듐 산화물, Si, SiO_x(0 < x < 2), Si-Y 합금(상기 Y는 Mg, Ca, Sr, Ba, Ra, Sc, Y, Ti, Zr, Hf, Rf, V, Nb, Ta, Db, Cr, Mo, W, Sg, Tc, Re, Bh, Fe, Pb, Ru, Os, Hs, Rh, Ir, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, B, Al, Ga, Sn, In, Ti, Ge, P, As, Sb, Bi, S, Se, Te, Po 또는 이들의 조합), 흑연, 소프트 카본, 하드 카본, 메조페이스 피치 탄화물 및 소성된 코크스로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상을 포함하는 리튬 이차 전지.

청구항 23

제 10 항에 있어서,

상기 리튬염이 LiPF₆, LiBF₄, LiSbF₆, LiAsF₆, LiCF₃SO₃, Li(CF₃SO₂)₃C, Li(CF₃SO₂)₂N, LiC₄F₉SO₃, LiClO₄, LiAlO₄, LiAlCl₄, LiBPh₄, LiN(C_xF_{2x+1}SO₂)(C_xF_{2y+1}SO₂)(여기서, x 및 y는 자연수이다), LiCl, LiI, LIBOB(리튬 비스옥살레이트 보레이트) 또는 이들의 조합을 포함하는 리튬 이차 전지.

청구항 24

제 10 항에 있어서,

상기 비수성 유기 용매가 카보네이트계, 에스테르계, 에테르계, 케톤계, 알코올계, 비양성자성 용매 또는 이들의 조합인 리튬 이차 전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 리튬 이차 전지용 전해질 및 이를 채용한 리튬 전지에 관한 것으로, 보다 상세하게는 전지의 고온 수명 특성 및 고온 보존 특성을 향상시킬 수 있는 리튬 이차 전지용 전해질 및 이를 채용한 리튬 이차 전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 리튬 이차 전지는 재충전이 가능하며, 기존의 납 축전지, 니켈-카드뮴 전지, 니켈수소전지, 니켈아연 전지 등과 비교하여 단위 중량당 에너지 밀도가 3배 이상 높고 고속 충전이 가능하기 때문에 연구 개발이 활발하게 진행되고 있다.

[0003] 일반적으로 리튬 이차 전지는 양극, 음극 및 양쪽 전극 사이에 배치되는 세퍼레이터와 전해질을 포함하여 구성되며, 그 중 전해질에 소량의 첨가제를 포함시킴으로써 전해질의 물성에 큰 영향을 끼치지 않으면서 리튬 이차 전지의 성능을 향상시키는 방법이 주목받고 있다.

[0004] 전해질 첨가제는 여러 가지 기능을 가지고 있으며, 전극 활물질과 전해질의 직접적인 접촉을 막는 피막(Solid electrolyte Interface: SEI)을 형성하는 역할을 가진 첨가제도 있다. 전극 표면에 피막을 형성하는 첨가제는 흑연 표면에 SEI 형성에 도움을 주는 음극용 첨가제와, 양극 표면에 두꺼운 피막을 형성하는 과충전방지제(Over Charge Protection:OCP) 두 가지로 나뉜다.

[0005] 최근 고에너지 밀도의 리튬 이차 전지, 예를 들어 전기자동차용 전지에 대한 요구가 늘어나면서 고전압 양극 활물질에 대한 연구가 진행되고 있으나, 양극 활물질의 표면에서 일어나는 전해질의 산화를 막기 위한 전해질 첨가제에 대한 연구는 아직 미미한 실정이다.

[0006] 일반적으로 전해질의 전위차는 양극과 음극 활물질간의 전위차보다 넓어야 한다. 그러나 전지의 에너지 밀도를 높이기 위해 고전압용 활물질을 사용하면서 전해질의 전위차가 활물질의 전위차보다 좁아지게 되었다. 따라서 전해질과 전극 활물질의 직접적인 접촉을 방지하는 피막을 형성하여야 전해질의 분해를 막을 수 있다.

[0007] 종래의 비페닐, 터페닐 등의 방향족 화합물을 전해질 첨가제로 사용하는 경우, 전지의 전압이 특정 전압 이상으로 상승하게 되면 이러한 첨가제가 양극 표면에 두꺼운 피막을 형성하여 Li 이온의 통과가 불가능해짐으로써 더 이상 전류가 흐르지 않게 하는 과충전 방지제로서의 역할을 하였다. 최근에는 이러한 첨가제를 낮은 농도로 사용하여 양극 표면에 얇은 피막을 형성하는 방법이 제안되었다. 그러나 만족할 만한 전지 특성을 얻기가 어려워 개선의 여지가 많다.

발명의 내용

해결하려는 과제

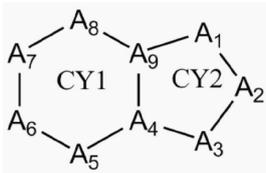
[0008] 본 발명의 일 측면은 양극 표면에서의 전해질의 산화를 방지할 수 있고, 양극 표면부에 극성의 얇은 피막을 형성함으로써 리튬 이온의 통과가 용이한 리튬 이차 전지용 전해질을 제공하는 것이다.

[0009] 본 발명의 다른 측면은 우수한 고온 수명 특성 및 고온 보존 특성을 가지는 리튬 이차 전지를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0010] 본 발명의 일 측면에 따라, 리튬염, 비수성 유기 용매, 및 하기 화학식 1로 표시되는 첨가제를 포함하는 리튬 이차 전지용 전해질이 제공된다.

[0011] [화학식 1]



[0012] [0013] 상기 화학식 1에서,

[0014] A₁ 내지 A₉는 서로 독립적으로, $\text{---}\ddot{\text{N}}\text{=}$, $\text{---}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}\text{---}$, $\text{---}\overset{\text{C}}{\parallel}\text{---}$ (with B₁ and R₁ below C), 또는 $\text{---}\overset{\cdot\cdot}{\text{N}}\text{---}$ (with B₂ and R₂ below N) 이고, 단, $\text{---}\overset{\text{C}}{\parallel}\text{---}$ (with B₁ and R₁ below C) 및 $\text{---}\overset{\cdot\cdot}{\text{N}}\text{---}$ (with B₂ and R₂ below N) 중 적어도 하나를 포함하며;

[0015] CY1은 탄소수 3 내지 6의 방향족 고리이고, CY2는 탄소수 3 내지 5의 방향족 고리 또는 비방향족 고리이고;

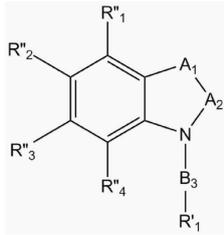
[0016] B₁ 및 B₂는 서로 독립적으로, 단일결합, $\text{---}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}\text{---}$, 또는 C1-C5의 알킬렌기이며;

[0017] 상기 R₁ 및 R₂는 서로 독립적으로, 수소, 할로젠기, 시아노기, 히드록시기, -C(=O)R_a, -C(=O)OR_a, -OCO(OR_a), -C=N(R_a), -SR_a, -S(=O)R_a, -S(=O)₂R_a, -PR_a, 치환 또는 비치환된 C1-C20의 알킬기, 치환 또는 비치환된 C1-C20의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C2-C20의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 C2-C20의 알키닐기, C2-C20의 알킬렌 옥사이드기, 치환 또는 비치환된 C3-C30의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C6-C30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 C6-C30의 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 C6-C30의 헤테로아릴기, 또는 이들의 조합이고, 여기서 R_a는 수소, C1-C10의 알킬기, 또는 C6-C20의 아릴기이고;

[0018] 단, 상기 R₁ 및 R₂ 중 하나 이상이 할로젠기, 히드록시기, -C(=O)R_a, -C(=O)OR_a, -OCO(OR_a), C=N(R_a), -SR_a, -PR_a, 치환 또는 비치환된 C1-C20의 알콕시기, C2-C20의 알킬렌 옥사이드기, 치환 또는 비치환된 C6-C30의 아릴 옥시기, 치환 또는 비치환된 C6-C30의 헤테로아릴기로 이루어진 군에서 선택되는 극성 작용기를 포함한다. 상기 R₁ 및 R₂는 서로 독립적으로, -SR_b일 수 있고, 여기서 R_b는 C1-C10의 알킬기, 또는 C6-C20의 아릴기일 수 있다.

[0019] 상기 첨가제는 하기 화학식 2로 표시될 수 있다.

[0020] [화학식 2]



[0021]

[0022] 상기 화학식 2에서,

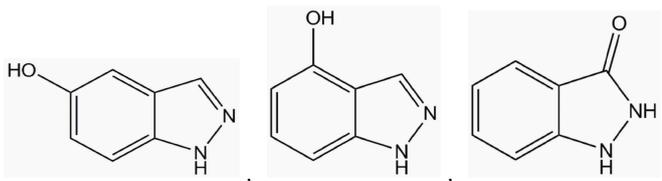
[0023] A₁ 및 A₂는 서로 독립적으로, $\text{---}\ddot{\text{N}}\text{=}$, $\text{---}\overset{\text{---}}{\text{C}}\text{=}$, $\text{---}\text{N}\text{---}$ 또는 $\text{---}\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{---}$ 이고, 단, $\text{---}\ddot{\text{N}}\text{=}$ 및 $\text{---}\text{N}\text{---}$ 중 적어도 하나를 포함하며;

[0024] B₃ 및 B₄는 서로 독립적으로, 단일결합, $\text{---}\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{---}$, 또는 C1-C5의 알킬렌기이며;

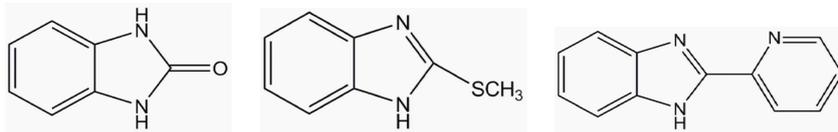
[0025] 상기 R'₁, R'₂, R''₁, R''₂, R''₃ 및 R''₄는 서로 독립적으로, 수소, 할로젠기, 히드록시기, 시아노기, -C(=O)R_a, -C(=O)OR_a, -OCO(OR_a), -C=N(R_a), -SR_a, -S(=O)R_a, -S(=O)₂R_a, -PR_a, 치환 또는 비치환된 C1-C20의 알킬기, 치환 또는 비치환된 C1-C20의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C2-C20의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 C2-C20의 알키닐기, C2-C20의 알킬렌 옥사이드기, 치환 또는 비치환된 C3-C30의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C6-C30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 C6-C30의 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 C6-C30의 헤테로아릴기, 또는 이들의 조합이고, 여기서 R_a는 수소, C1-C10의 알킬기, 또는 C6-C20의 아릴기이고;

[0026] 단, 상기 R'₁, R'₂, R''₁, R''₂, R''₃ 및 R''₄ 중 하나 이상이 할로젠기, 히드록시기, -C(=O)R_a, -C(=O)OR_a, -OCO(OR_a), C=N(R_a), -SR_a, -PR_a, 치환 또는 비치환된 C1-C20의 알콕시기, C2-C20의 알킬렌 옥사이드기, 치환 또는 비치환된 C6-C30의 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 C6-C30의 헤테로아릴기로 이루어진 군에서 선택되는 극성 작용기를 포함한다. 상기 R'₁, R'₂, R''₁, R''₂, R''₃ 및 R''₄는 서로 독립적으로, -SR_b일 수 있고, 여기서 R_b는 C1-C10의 알킬기, 또는 C6-C20의 아릴기일 수 있다.

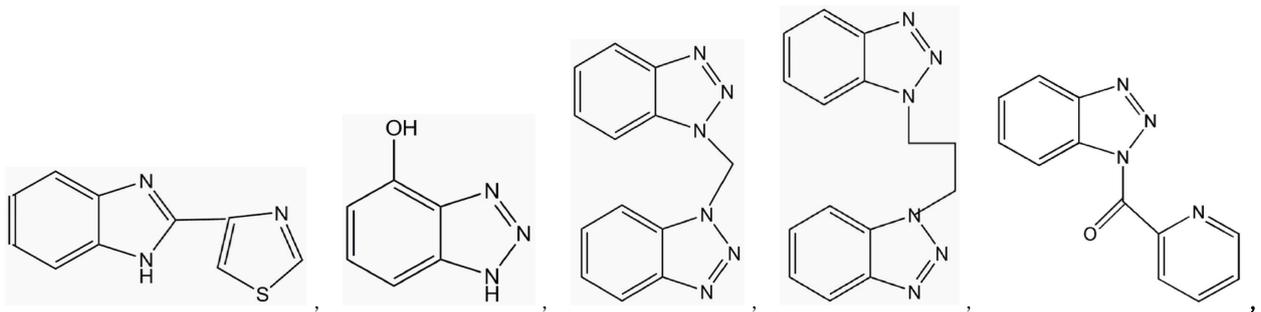
[0027] 상기 첨가제는

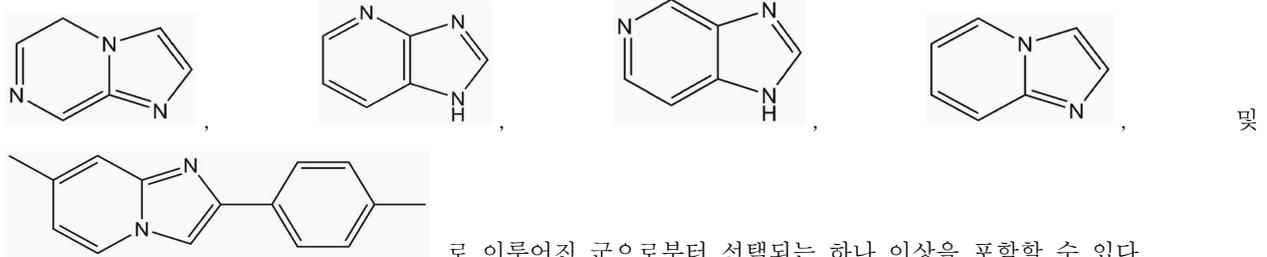


[0028]



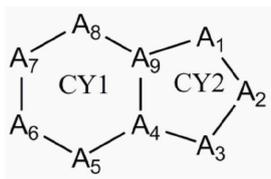
[0029]





- [0030] 상기 첨가제는 전해질 총 중량에 대하여, 0.005 내지 10중량%의 범위로 포함될 수 있다.
- [0031] 상기 리튬염은 LiPF_6 , LiBF_4 , LiSbF_6 , LiAsF_6 , LiCF_3SO_3 , $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}$, $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$, $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$, LiClO_4 , LiAlO_4 , LiAlCl_4 , LiBPh_4 , $\text{LiN}(\text{C}_x\text{F}_{2x+1}\text{SO}_2)(\text{C}_y\text{F}_{2y+1}\text{SO}_2)$ (여기서, x 및 y 는 자연수이다), LiCl , LiI , LIBOB(리튬 비스옥살레이트 보레이트) 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.
- [0032] 상기 비수성 유기 용매는 카보네이트계, 에스테르계, 에테르계, 케톤계, 알코올계, 비양성자성 용매 또는 이들의 조합일 수 있다.
- [0033] 다른 측면에 따라, 리튬 이온의 삽입 및 탈리가 가능한 양극 활물질을 포함하는 양극; 리튬 이온의 삽입 및 탈리가 가능한 음극 활물질을 포함하는 음극; 및 상기 양극과 상기 음극 사이에 전해질을 포함하고, 상기 전해질이 리튬염, 비수성 유기 용매, 및 하기 화학식 1로 표시되는 첨가제를 포함하는 리튬 이차 전지가 제공된다.

[0034] [화학식 1]



- [0035]
- [0036] 상기 화학식 1에서,
- [0037] A_1 내지 A_9 는 서로 독립적으로, $\text{---}\ddot{\text{N}}=\text{C}$, $\text{---}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}$, $\text{---}\overset{\text{C}}{\parallel}\text{---}$, 또는 $\text{---}\overset{\cdot\cdot}{\text{N}}\text{---}$ 이고, 단, $\text{---}\overset{\text{C}}{\parallel}\text{---}$ 및 $\text{---}\overset{\cdot\cdot}{\text{N}}\text{---}$ 중 적어도 하나를 포함하며;

[0038] CY1은 탄소수 3 내지 6의 방향족 고리이고, CY2는 탄소수 3 내지 5의 방향족 고리 또는 비방향족 고리이고;

[0039] B_1 및 B_2 는 서로 독립적으로, 단일결합 또는 C1-C5의 알킬렌기이며;

[0040] 상기 R_1 및 R_2 는 서로 독립적으로, 수소, 할로젠기, 시아노기, 히드록시기, $-\text{C}(=\text{O})\text{R}_a$, $-\text{C}(=\text{O})\text{OR}_a$, $-\text{OCO}(\text{OR}_a)$, $-\text{C}=\text{N}(\text{R}_a)$, $-\text{SR}_a$, $-\text{S}(=\text{O})\text{R}_a$, $-\text{S}(=\text{O})_2\text{R}_a$, $-\text{PR}_a$, 치환 또는 비치환된 C1-C20의 알킬기, 치환 또는 비치환된 C1-C20의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C2-C20의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 C2-C20의 알키닐기, C2-C20의 알킬렌 옥사이드기, 치환 또는 비치환된 C3-C30의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C6-C30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 C6-C30의 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 C6-C30의 헤테로아릴기, 또는 이들의 조합이고, 여기서 R_a 는 수소, C1-C10의 알킬기, 또는 C6-C20의 아릴기이고;

[0041] 단, 상기 R_1 및 R_2 중 하나 이상이 할로젠기, 히드록시기, $-\text{C}(=\text{O})\text{R}_a$, $-\text{C}(=\text{O})\text{OR}_a$, $-\text{OCO}(\text{OR}_a)$, $\text{C}=\text{N}(\text{R}_a)$, $-\text{SR}_a$, $-\text{PR}_a$, 치환 또는 비치환된 C1-C20의 알콕시기, C2-C20의 알킬렌 옥사이드기, 치환 또는 비치환된 C6-C30의 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 C6-C30의 헤테로아릴기로 이루어진 군에서 선택되는 극성 작용기를 포함한다.

[0042] 상기 양극은 그 표면에 형성된 피막을 포함하고, 상기 피막은 상기 전해질 중 첨가제의 일부 또는 전부로부터 유래한 것일 수 있다.

[0043] 상기 피막은 두께가 0.5 nm 내지 100nm일 수 있다.

[0044] 상기 첨가제는 전해질 총 중량에 대하여, 0.005 내지 10 중량%의 범위로 포함될 수 있다.

[0045] 상기 양극 활물질은 LiCoO_2 , $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ ($0 < x < 1$), $\text{Li}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ (M은 Mn 또는 Fe, $0.03 < x < 0.1$), $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Co}_{1-2x}\text{Mn}_x]\text{O}_2$ ($0 < x < 0.5$), $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Mn}_x]\text{O}_2$ ($0 < x \leq 0.5$), $\text{Li}_{1+x}(\text{M})_{1-y}\text{O}_z$ ($0 < x \leq 1$, $0 \leq y < 1$, $2 \leq z \leq 4$, M은 전이금속), LiM_2O_4 (M은 Ti, V, Mn), $\text{LiM}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ (M은 전이금속), LiFePO_4 , LiMPO_4 (M은 Mn, Co, Ni), V_2O_5 , V_2O_3 , $\text{VO}_2(\text{B})$, V_6O_{13} , V_4O_9 , V_3O_7 , $\text{Ag}_2\text{V}_4\text{O}_{11}$, AgVO_3 , LiV_3O_5 , $\delta\text{-Mn}_y\text{V}_2\text{O}_5$, $\delta\text{-NH}_4\text{V}_4\text{O}_{10}$, $\text{Mn}_{0.8}\text{V}_7\text{O}_{16}$, LiV_3O_8 , $\text{Cu}_x\text{V}_2\text{O}_5$, $\text{Cr}_x\text{V}_6\text{O}_{13}$, $\text{M}_2(\text{XO}_4)_3$ (M은 전이금속, X는 S, P, As, Mo, W 등) 또는 $\text{Li}_3\text{M}_2(\text{PO}_4)_3$ (M은 Fe, V, Ti 등)를 포함할 수 있다.

[0046] 상기 양극 활물질은 4.5 V ± 0.5V 이상의 작동 전위를 가질 수 있다.

발명의 효과

[0047] 본 발명의 일 측면에 따른 리튬 이차 전지용 전해질은 양극 표면에 극성의 얇은 피막을 형성하여 고온 수명 특성 및 고온 보존 특성이 개선되며, 극성 작용기를 갖는 벤즈아졸계 화합물 및 이의 유도체에 의해 형성된 피막은 리튬 이온 전도도가 개선된 리튬 이차 전지를 얻을 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0048] 도 1은 본 발명의 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지용 첨가제를 전해질에 첨가하는 경우, 양극의 표면부에 SEI 피막이 형성되는 개략도를 나타내는 것이다.

도 2는 본 발명의 실시예 및 비교예에 따른 전해질이 포함된 리튬 이차 전지를 2번의 화성 충방전과 1번의 표준 충전을 실시한 후 전지를 해체하여 분석한 피막의 XPS의 결과를 나타낸 그래프이다.

도 3은 본 발명의 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지의 분해 사시도이다.

도 4a는 본 발명의 실시예 및 비교예에 따른 리튬 이차 전지의 45°C에서의 고온 수명 특성을 나타낸 그래프이다.

도 4b는 본 발명의 실시예 및 비교예에 따른 리튬 이차 전지의 60°C에서의 고온 수명 특성을 나타낸 그래프이다.

도 5는 본 발명의 실시예 및 비교예에 따른 리튬 이차 전지의 100°C에서의 고온 방치 후의 용량 유지율을 나타낸 그래프이다.

도 6은 본 발명의 실시예 및 비교예에 따른 리튬 이차 전지의 100°C에서의 고온 방치 후의 OCV 강하를 나타낸 그래프이다.

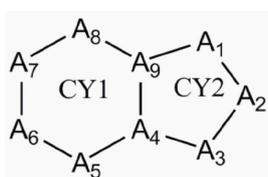
도 7은 본 발명의 실시예 및 비교예에 따른 리튬 이차 전지의 100°C에서의 고온 방치 후의 용량 회복율을 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0049] 이하, 본 발명의 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지용 전해질 및 이를 채용한 리튬 전지에 관하여 상세히 설명하기로 한다. 이는 예시로서 제시되는 것으로, 이에 의해 본 발명이 제한되지는 않으며 본 발명은 후술할 특허청구범위의 범주에 의해 정의될 뿐이다.

[0050] 일 측면으로, 리튬염, 비수성 유기 용매, 및 하기 화학식 1로 표시되는 첨가제를 포함하는 리튬 이차 전지용 전해질이 제공된다.

[0051] [화학식 1]



[0052]

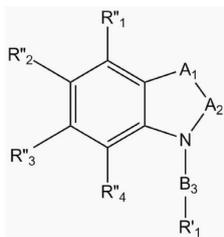
[0053] 상기 화학식 1에서,

- [0054] A₁ 내지 A₀는 서로 독립적으로, $\text{---}\ddot{\text{N}}\text{---}$, $\text{---}\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{---}$, $\text{---}\overset{\text{C}}{\parallel}{\text{B}}_1\text{---}$, 또는 $\text{---}\ddot{\text{N}}\text{---}$ 이고, 단, $\text{---}\overset{\text{C}}{\parallel}{\text{B}}_1\text{---}$ 및 $\text{---}\ddot{\text{N}}\text{---}$ 중 적어도 하나를 포함하며;
- [0055] CY1은 탄소수 3 내지 6의 방향족 고리이고, CY2는 탄소수 3 내지 5의 방향족 고리 또는 비방향족 고리이고;
- [0056] B₁ 및 B₂는 서로 독립적으로, 단일결합, $\text{---}\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{---}$, 또는 C1-C5의 알킬렌기이며;
- [0057] 상기 R₁ 및 R₂는 서로 독립적으로, 수소, 할로젠기, 시아노기, 히드록시기, -C(=O)R_a, -C(=O)OR_a, -OCO(OR_a), -C=N(R_a), -SR_a, -S(=O)R_a, -S(=O)₂R_a, -PR_a, 치환 또는 비치환된 C1-C20의 알킬기, 치환 또는 비치환된 C1-C20의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C2-C20의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 C2-C20의 알키닐기, C2-C20의 알킬렌 옥사이드기, 치환 또는 비치환된 C3-C30의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C6-C30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 C6-C30의 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 C6-C30의 헤테로아릴기, 또는 이들의 조합이고, 여기서 R_a는 수소, C1-C10의 알킬기, 또는 C6-C20의 아릴기이고;
- [0058] 단, 상기 R₁ 및 R₂ 중 하나 이상이 할로젠기, 히드록시기, -C(=O)R_a, -C(=O)OR_a, -OCO(OR_a), C=N(R_a), -SR_a, -PR_a, 치환 또는 비치환된 C1-C20의 알콕시기, C2-C20의 알킬렌 옥사이드기, 치환 또는 비치환된 C6-C30의 아릴 옥시기, 치환 또는 비치환된 C6-C30의 헤테로아릴기로 이루어진 군에서 선택되는 극성 작용기를 포함한다.
- [0059] 상기 화학식 1로 표시되는 첨가제는 극성 작용기를 갖는 벤즈아졸계 화합물 및 이의 유도체일 수 있다. 상기 벤즈아졸계 화합물은 인다졸계 화합물, 벤즈이미다졸계 화합물 및 벤즈트리아졸계 화합물을 포함할 수 있다.
- [0060] 상기 화학식 1로 표시되는 첨가제는 비수성 유기 용매에 비해 산화 전위가 낮아 상기 비수성 유기 용매보다 먼저 산화되어 양극 표면에 피막을 형성함으로써 양극 표면에서의 전해질 산화를 방지할 수 있다.
- [0061] 상기 화학식 1로 표시되는 첨가제는, 예를 들어 Gaussian03 코드를 이용하고, 밀도 함수 이론 (Density Functional Theory, B3LYP)를 적용하여 6-311+G(d,p)를 기저(basis)로 PCM(Polarizable Continuum Model)로 산화 전위를 계산하였을 경우, 비수성 유기 용매보다 약 2V 정도의 낮은 산화 전위를 나타내어 비수성 유기 용매보다 먼저 산화됨을 확인할 수 있다.
- [0062] 또한, 상기 화학식 1로 표시되는 첨가제는 헤테로시클릭 고리 내에 비공유 전자쌍을 갖는 질소 원자와, 전자 공여(electron-donating)의 비공유 전자쌍을 갖는 극성 작용기를 함유함으로써, 코어 부분의 산화 전위를 낮추어 얇은 피막을 형성할 수 있고 전해질의 리튬 이온이 더욱 원활하게 이동할 수 있는 경로를 제공할 수 있으므로 수명 특성이 개선된 리튬 이차 전지를 얻을 수 있다.
- [0063] 도 1은 본 발명의 일구현예에 따른 리튬 이차 전지용 첨가제를 전해질에 첨가하는 경우, 양극의 표면부에 SEI 피막(26)이 형성되는 개략도를 나타내는 것이다.
- [0064] 도 1을 참조하면, 본 발명의 일구현예에 따른 리튬 이차 전지용 전해질 첨가제를 사용할 경우, 양극의 표면부인 양극 활물질(22)의 표면에 얇고 견고한 SEI 피막(26)을 형성하여, 리튬 이온(24)이 양극으로부터 전해질(28)로 효과적으로 전달될 수 있음을 나타내고 있다.
- [0065] 보다 구체적으로, 헤테로시클릭 고리 내의 비공유 전자쌍을 갖는 질소 원자와, 전자 공여(electron-donating)의 비공유 전자쌍을 갖는 극성 작용기를 함유하여 비수성 유기 용매와 중합체를 형성함으로써, 양극 활물질(22) 상에 리튬 이온 전도성의 얇은 피막(26)을 형성하게 되고, 전해질의 리튬 이온이 더욱 원활하게 이동할 수 있는 경로를 제공하게 된다. 이는 후술하는 도 2에 의해 확인할 수 있다.
- [0066] 이렇게 얻어진 양극 표면 피막은 전지가 고온에 노출 될 시에도 추가적인 전해질 부반응을 억제하고, 금속이온의 용출을 억제하여 고온의 보존 특성 및 수명 특성 향상에 기여한다.
- [0067] 상기 화학식1에서 사용되는 치환(기)의 정의에 대하여 살펴보면 다음과 같다.
- [0068] 상기 화학식 1에서 사용되는 알킬기, 알콕시기, 알케닐기, 알키닐기, 알킬렌 옥사이드기, 시클로알킬기, 아릴기, 아릴옥시기, 헤테로아릴기가 갖는 “치환된”에서의 “치환”은 할로젠 원자, 할로젠 원자로 치환된 C1-

C20의 알킬기(예: CCF₃, CHCF₂, CH₂F, CC1₃ 등), 히드록시기, 니트로기, 시아노기, 아미노기, 아미디노기, 히드라진, 히드라존, 카르복실기나 그의 염, 술폰산기나 그의 염, 인산이나 그의 염, 또는 C1-C20의 알킬기, C2-C20의 알케닐기, C2-C20의 알키닐기, C1-C20의 헤테로알킬기, C6-C20의 아릴기, C6-C20의 아릴알킬기, C6-C20의 헤테로아릴기, 또는 C6-C20의 헤테로아릴알킬기로 치환된 것을 의미한다.

- [0069] 상기 화학식 1에서 사용되는 C1-C20의 알킬기의 구체적인 예로는 메틸, 에틸, 프로필, 이소부틸, sec-부틸, ter-부틸, neo-부틸, iso-아밀, 헥실 등을 들 수 있고, 상기 알킬기 중 하나 이상의 수소 원자는 상술한 “치환”에서 정의한 바와 같은 치환기로 치환가능하다.
- [0070] 상기 화학식 1에서 사용되는 C1-C20의 알콕시기의 구체적인 예로는 메톡시, 에톡시, 프로폭시 등을 들 수 있고, 상기 알콕시기 중 하나 이상의 수소 원자는 상술한 “치환”에서 정의한 바와 같은 치환기로 치환가능하다.
- [0071] 상기 화학식 1에서 사용되는 C2-C20의 알케닐기의 구체적인 예로는 비닐렌, 알릴렌 등을 들 수 있고, 상기 알케닐기 중 하나 이상의 수소 원자는 상술한 “치환”에서 정의한 바와 같은 치환기로 치환가능하다.
- [0072] 상기 화학식 1에서 사용되는 C2-C20의 알키닐기의 구체적인 예로는 아세틸렌 등을 들 수 있고, 상기 알키닐기 중 하나 이상의 수소 원자는 상술한 “치환”에서 정의한 바와 같은 치환기로 치환가능하다.
- [0073] 상기 화학식 1에서 사용되는 C2-C20의 알킬렌 옥사이드기의 구체적인 예로는 에틸렌 옥사이드, 프로필렌 옥사이드, 부틸렌 옥사이드 등을 들 수 있다.
- [0074] 상기 화학식 1에서 사용되는 C3-C30의 시클로알킬기의 구체적인 예로는 시클로프로필, 시클로부틸, 시클로펜틸, 시클로헥실 등을 들 수 있고, 상기 시클로알킬기 중 하나 이상의 수소 원자는 상술한 “치환”에서 정의한 바와 같은 치환기로 치환가능하다.
- [0075] 상기 화학식 1에서 사용되는 C6-C30의 아릴기는 단독 또는 조합하여 사용되어, 하나 이상의 고리를 포함하는 방향족 시스템인 것을 의미하며, 예를 들어 페닐, 나프틸, 테트라히드로나프틸 등을 들 수 있다. 또한 상기 아릴기 중 하나 이상의 수소 원자는 상술한 “치환”에서 정의한 바와 같은 치환기로 치환가능하다.
- [0076] 상기 화학식 1에서 사용되는 C6-C30의 아릴옥시기의 구체적인 예로는 페녹시 등을 들 수 있고, 상기 아릴옥시기 중 하나 이상의 수소 원자는 상술한 “치환”에서 정의한 바와 같은 치환기로 치환가능하다.
- [0077] 상기 화학식 1에서 사용되는 C6-C30의 헤테로아릴기는 N, O, P 또는 S 중에서 선택된 하나 이상의 헤테로원자를 포함하고, 나머지 고리원자가 탄소인 유기 화합물인 것을 의미하며, 예를 들어 피리딜 등을 들 수 있다. 또한 상기 헤테로아릴기 중 하나 이상의 수소 원자는 상술한 “치환”에서 정의한 바와 같은 치환기로 치환가능하다.
- [0078] 상기 첨가제는 하기 화학식 2로 표시될 수 있다.

[0079] [화학식 2]

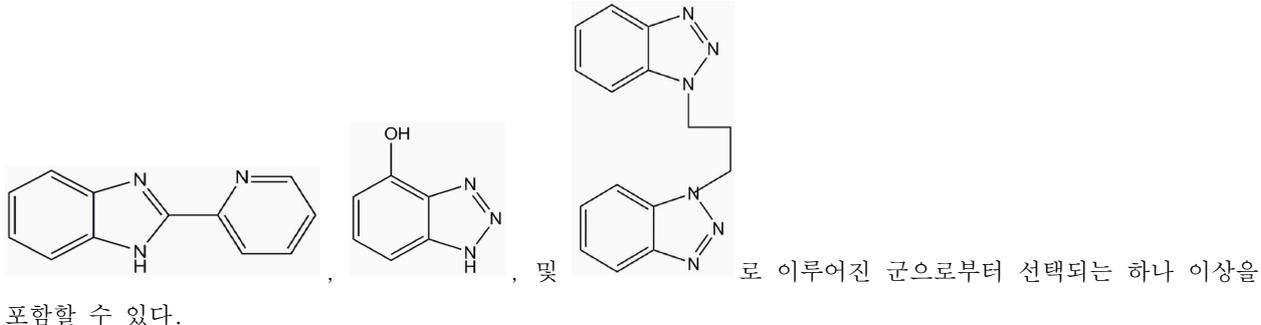
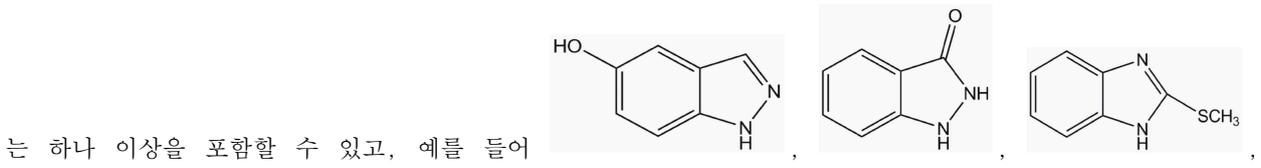
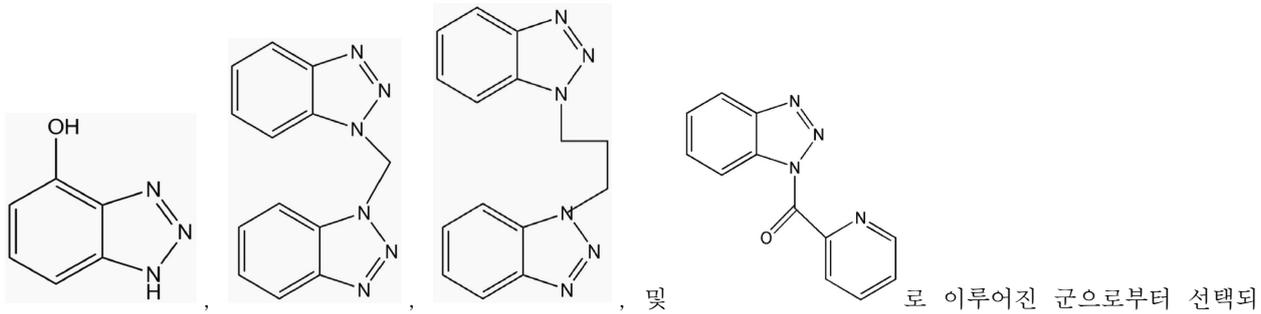
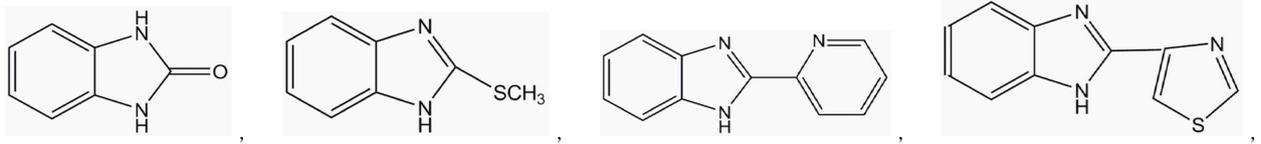


[0080]

[0081] A₁ 및 A₂는 서로 독립적으로, $\text{---}\ddot{\text{N}}\text{=}$, $\text{---}\overset{\text{C}}{\parallel}\text{---}$, $\text{---}\text{N}\text{---}$ 또는 $\text{---}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{---}$ 이고, 단, $\text{---}\ddot{\text{N}}\text{=}$ 및 $\text{---}\text{N}\text{---}$ 중 적어도 하나를 포함하며;

[0082] B₃ 및 B₄는 서로 독립적으로, 단일결합, $\text{---}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{---}$, 또는 C1-C5의 알킬렌기이며;

[0083] 상기 R'₁, R'₂, R''₁, R''₂, R''₃ 및 R''₄는 서로 독립적으로, 수소, 할로젠기, 히드록시기, 시아노기, $\text{---}\text{C}(=\text{O})\text{R}_a$,



[0089] 상기 첨가제는 전해질 총 중량에 대하여, 0.005 내지 10중량%의 범위로 포함될 수 있고, 예를 들어 0.01 내지 5 중량%의 범위로 포함될 수 있다.

[0090] 상기 범위 내의 첨가제가 전해질에 포함될 경우, 전해질의 부반응이 적은 상태에서 전해질에 용해되어 양극 표면에 얇은 도전성 피막이 형성될 수 있는바 사이클 수명 특성이 개선될 수 있다.

[0091] 상기 리튬염은 예를 들어, LiPF_6 , LiBF_4 , LiSbF_6 , LiAsF_6 , LiCF_3SO_3 , $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$, $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$, $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$, LiClO_4 , LiAlO_4 , LiAlCl_4 , $\text{LiN}(\text{C}_x\text{F}_{2x+1}\text{SO}_2)(\text{C}_x\text{F}_{2y+1}\text{SO}_2)$ (여기서, x 및 y는 자연수이다), LiCl , LiI , 리튬 비스옥살레이트 보레이트 또는 이들의 조합일 수 있다.

[0092] 상기 리튬 이차 전지용 전해질에 포함되는 리튬염은 유기 용매에 용해되어, 전지 내에서 리튬 이온의 공급원으로 작용하여 기본적인 리튬 이차 전지의 작동을 가능하게 하고, 양극과 음극 사이의 리튬 이온의 이동을 촉진하는 역할을 하는 물질로, 리튬 전지에서 통상적으로 사용되는 것이라면 모두 사용 가능하다.

[0093] 이러한 전해염은 지지(supporting) 전해염으로도 사용될 수 있다.

[0094] 상기 리튬염의 농도는 당해 분야에서 일반적으로 사용되는 범위로 그 함량을 특별히 한정하지 않지만, 보다 구체적으로 전해질 중에 0.1 내지 2.0 M 범위로 사용하는 것이 좋다. 리튬염을 상기 농도 범위로 사용함으로써, 전해질 농도를 적절히 유지하여 전해질의 성능을 개선시킬 수 있고, 전해질의 점도를 적절히 유지시켜 리튬 이온의 이동성을 개선할 수 있다.

[0095] 상기 비수성 유기 용매는 예를 들어, 카보네이트계, 에스테르계, 에테르계, 케톤계, 알코올계, 비양성자성 용매 또는 이들의 조합일 수 있다.

[0096] 상기 리튬 이차 전지용 전해질에 포함되는 비수성 유기 용매는 전지의 전기화학적 반응에 관여하는 이온들이 이동할 수 있는 매질 역할을 하는 것으로, 본 발명에 사용되는 비수성 유기 용매로는 당업계에서 통상적으로 사용되는 것이면 특별히 제한되지 않는다.

[0097] 보다 구체적으로, 상기 카보네이트계 용매로는 디메틸 카보네이트(DMC), 디에틸 카보네이트(DEC), 디프로필 카보네이트(DPC), 메틸프로필 카보네이트(MPC), 에틸프로필 카보네이트(EPC), 메틸에틸 카보네이트(MEC), 에틸렌 카보네이트(EC), 프로필렌 카보네이트(PC), 부틸렌 카보네이트(BC) 등이 사용될 수 있으며, 상기 에스테르계 용매로는 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, n-프로필 아세테이트, 디메틸아세테이트, 메틸프로피오네이트, 에틸 프로피오네이트, γ -부티로락톤, 데카놀라이드(decanolide), 발레로락톤, 메발로노락톤(mevalonolactone), 카프로락톤(caprolactone) 등이 사용될 수 있다. 상기 에테르계 용매로는 디부틸 에테르, 테트라글라이임, 디글라이임, 디메톡시에탄, 2-메틸테트라히드로퓨란, 테트라히드로퓨란 등이 사용될 수 있으며, 상기 케톤계 용매로는 시클로헥사논 등이 사용될 수 있다.

[0098] 또한 상기 알코올계 용매로는 에틸알코올, 이소프로필알코올 등이 사용될 수 있으며, 상기 비양성자성 용매로는 R-CN(R은 탄소수 2 내지 20의 직쇄상, 분지상, 또는 환 구조의 탄화수소기이며, 이중결합 방향환 또는 에테르 결합을 포함할 수 있다) 등의 니트릴류, 디메틸포름아미드 등의 아미드류, 1,3-디옥솔란 등의 디옥솔란류, 설폴란(sulfolane)류 등이 사용될 수 있다.

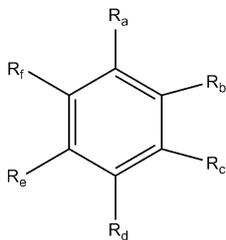
[0099] 상기 비수성 유기 용매는 단독으로 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있으며, 2종 이상 혼합하여 사용하는 경우의 혼합 비율은 목적하는 전지 성능에 따라 적절하게 조절할 수 있고, 이는 당해 분야에 종사하는 사람들에게는 널리 이해될 수 있다.

[0100] 또한, 상기 카보네이트계 용매의 경우 환형(cyclic) 카보네이트와 사슬형(chain) 카보네이트를 혼합하여 사용하는 것이 좋다. 이 경우 환형 카보네이트와 사슬형 카보네이트는 1:1 내지 1:9의 부피비로 혼합하여 사용하는 것이 전해질의 성능이 우수하게 나타날 수 있다.

[0101] 본 발명의 비수성 유기 용매는 상기 카보네이트계 용매에 방향족 탄화수소계 유기용매를 더 포함할 수도 있다. 이 때, 상기 카보네이트계 용매와 방향족 탄화수소계 유기용매는 1:1 내지 30:1의 부피비로 혼합될 수 있다.

[0102] 상기 방향족 탄화수소계 유기용매로는 하기 화학식 3의 방향족 탄화수소계 화합물이 사용될 수 있다:

[0103] [화학식 3]



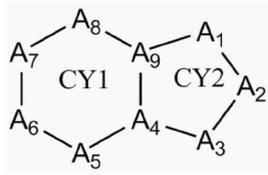
[0104] 상기 화학식 3에서 Ra 내지 Rf는 각각 독립적으로 수소, 할로젠, 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 할로알킬기 또는 이들의 조합일 수 있다.

[0106] 보다 구체적으로, 상기 방향족 탄화수소계 유기 용매는 벤젠, 플루오로벤젠, 1,2-디플루오로벤젠, 1,3-디플루오로벤젠, 1,4-디플루오로벤젠, 1,2,3-트리플루오로벤젠, 1,2,4-트리플루오로벤젠, 클로로벤젠, 1,2-디클로로벤젠, 1,3-디클로로벤젠, 1,4-디클로로벤젠, 1,2,3-트리클로로벤젠, 1,2,4-트리클로로벤젠, 아이오도벤젠, 1,2-디아이오도벤젠, 1,3-디아이오도벤젠, 1,4-디아이오도벤젠, 1,2,3-트리아이오도벤젠, 1,2,4-트리아이오도벤젠, 톨루엔, 플루오로톨루엔, 1,2-디플루오로톨루엔, 1,3-디플루오로톨루엔, 1,4-디플루오로톨루엔, 1,2,3-트리플루오로톨루엔, 1,2,4-트리플루오로톨루엔, 클로로톨루엔, 1,2-디클로로톨루엔, 1,3-디클로로톨루엔, 1,4-디클로로톨루엔, 1,2,3-트리클로로톨루엔, 1,2,4-트리클로로톨루엔, 아이오도톨루엔, 1,2-디아이오도톨루엔, 1,3-디아이오도톨루엔, 1,4-디아이오도톨루엔, 1,2,3-트리아이오도톨루엔, 1,2,4-트리아이오도톨루엔, 자일렌, 또는 이들의 조합일 수 있다.

[0107] 이하에서는 본 발명의 일 구현예에 따른 전해질을 채용한 리튬 이차 전지에 대하여 살펴보기로 한다.

[0108] 다른 측면에 따른 리튬 이차 전지는, 리튬 이온의 삽입 및 탈리가 가능한 양극 활물질을 포함하는 양극; 리튬 이온의 삽입 및 탈리가 가능한 음극 활물질을 포함하는 음극; 및 상기 양극과 상기 음극 사이에 전해질을 포함하고, 상기 전해질은 리튬염, 비수성 유기 용매, 및 하기 화학식 1로 표시되는 첨가제를 포함하는 리튬 이차 전지가 제공된다.

[0109] [화학식 1]



[0110]

[0111] 상기 화학식 1에서,

[0112] A₁ 내지 A₉는 서로 독립적으로, $\text{---}\ddot{\text{N}}\text{---}$, $\text{---}\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{---}$, $\text{---}\overset{\text{C}}{\parallel}{\text{B}}_1\text{---}$, 또는 $\text{---}\ddot{\text{N}}\text{---}$ 이고, 단, $\text{---}\overset{\text{C}}{\parallel}{\text{B}}_1\text{---}$ 및 $\text{---}\ddot{\text{N}}\text{---}$ 중 적어도 하나를 포함하며;

[0113] CY1은 탄소수 3 내지 6의 방향족 고리이고, CY2는 탄소수 3 내지 5의 방향족 고리 또는 비방향족 고리이고;

[0114] B₁ 및 B₂는 서로 독립적으로, 단일결합, $\text{---}\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{---}$, 또는 C1-C5의 알킬렌기이며;

[0115] 상기 R₁ 및 R₂는 서로 독립적으로, 수소, 할로젠기, 시아노기, 히드록시기, -C(=O)R_a, -C(=O)OR_a, -OCO(OR_a), -C=N(R_a), -SR_a, -S(=O)R_a, -S(=O)₂R_a, -PR_a, 치환 또는 비치환된 C1-C20의 알킬기, 치환 또는 비치환된 C1-C20의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C2-C20의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 C2-C20의 알키닐기, C2-C20의 알킬렌 옥사이드기, 치환 또는 비치환된 C3-C30의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C6-C30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 C6-C30의 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 C6-C30의 헤테로아릴기, 또는 이들의 조합이고, 여기서 R_a는 수소, C1-C10의 알킬기, 또는 C6-C20의 아릴기이고;

[0116] 단, 상기 R₁ 및 R₂ 중 하나 이상이 할로젠기, -히드록시기, -C(=O)R_a, -C(=O)OR_a, -OCO(OR_a), C=N(R_a), -SR_a, -PR_a, 치환 또는 비치환된 C1-C20의 알콕시기, C2-C20의 알킬렌 옥사이드기, 치환 또는 비치환된 C6-C30의 아릴 옥시기, 치환 또는 비치환된 C6-C30의 헤테로아릴기로 이루어진 군에서 선택되는 극성 작용기를 포함한다. 상기 R₁ 및 R₂는 서로 독립적으로, -SR_b일 수 있고, 여기서 R_b는 C1-C10의 알킬기, 또는 C6-C20의 아릴기일 수 있다.

[0117] 상기 화학식 1로 표시되는 첨가제는 극성 작용기를 갖는 벤즈아졸계 화합물 및 이의 유도체일 수 있다. 상기 벤즈아졸계 화합물은 인다졸계 화합물, 벤즈이미다졸계 화합물 및 벤즈트리아졸계 화합물을 포함할 수 있다.

[0118] 상기 화학식 1로 표시되는 첨가제는 비수성 유기 용매에 비해 산화 전위가 낮아 상기 비수성 유기 용매보다 먼저 산화되어 양극 표면에 피막을 형성함으로써 양극 표면에서의 전해질 산화를 방지할 수 있다.

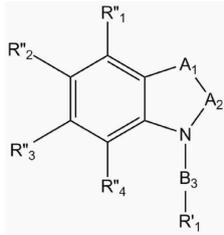
[0119] 또한, 상기 화학식 1로 표시되는 첨가제는 헤테로시클릭 고리 내에 비공유 전자쌍을 갖는 질소 원자와, 전자 공여(electron-donating)의 비공유 전자쌍을 갖는 극성 작용기를 함유함으로써, 코어 부분의 산화 전위를 낮추어 얇은 피막을 형성할 수 있고 전해질의 리튬 이온이 더욱 원활하게 이동할 수 있는 경로를 제공하여 수명 특성이 개선된 리튬 이차 전지를 얻을 수 있다.

[0120] 이렇게 얻어진 양극 표면 피막은 전지가 고온에 노출 될 시에도 추가적인 전해질 부반응을 억제하고, 금속이온의 용출을 억제하여 고온의 보관 특성 및 수명 특성 향상에 기여한다.

[0121] 고온 수명 특성 개선은 전지가 전기자동차에 적용될 때 극한 환경에서 사용 가능하도록 하고, 고온 보존 특성 개선은 고온에 노출될 위험이 있는 전력저장 용도에 더욱 적합하다.

[0122] 상기 전해질은 하기 화학식 2로 표시되는 첨가제를 포함할 수 있다.

[0123] [화학식 2]



[0124]

[0125] 상기 화학식 2에서,

[0126] A₁ 및 A₂는 서로 독립적으로, $\text{---}\ddot{\text{N}}\text{=}$, $\text{---}\overset{\text{---}}{\text{C}}\text{=}$, $\text{---}\text{N}\text{---}$ 또는 $\text{---}\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{---}$ 이고, 단, $\text{---}\ddot{\text{N}}\text{=}$ 및 $\text{---}\text{N}\text{---}$ 중 적어도 하나를 포함하며;

[0127] B₃ 및 B₄는 서로 독립적으로, 단일결합, $\text{---}\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{---}$, 또는 C1-C5의 알킬렌기이며;

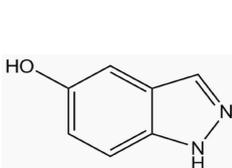
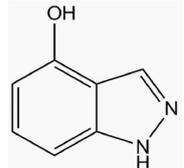
[0128] 상기 R'₁, R'₂, R''₁, R''₂, R''₃ 및 R''₄는 서로 독립적으로, 수소, 할로젠기, 히드록시기, 시아노기, -C(=O)R_a, -C(=O)OR_a, -OCO(OR_a), -C=N(R_a), -SR_a, -S(=O)R_a, -S(=O)₂R_a, -PR_a, 치환 또는 비치환된 C1-C20의 알킬기, 치환 또는 비치환된 C1-C20의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C2-C20의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 C2-C20의 알키닐기, C2-C20의 알킬렌 옥사이드기, 치환 또는 비치환된 C3-C30의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C6-C30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 C6-C30의 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 C6-C30의 헤테로아릴기, 또는 이들의 조합이고, 여기서 R_a는 수소, C1-C10의 알킬기, 또는 C6-C20의 아릴기이고;

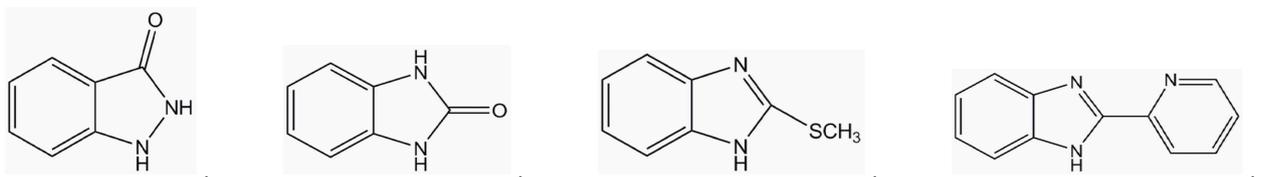
[0129] 단, 상기 R'₁, R'₂, R''₁, R''₂, R''₃ 및 R''₄중 하나 이상이 할로젠기, 히드록시기, -C(=O)R_a, -C(=O)OR_a, -OCO(OR_a), C=N(R_a), -SR_a, -PR_a, 치환 또는 비치환된 C1-C20의 알콕시기, C2-C20의 알킬렌 옥사이드기, 치환 또는 비치환된 C6-C30의 아릴옥시기, 치환 또는 비치환된 C6-C30의 헤테로아릴기로 이루어진 군에서 선택되는 극성 작용기를 포함한다. 상기 R'₁, R'₂, R''₁, R''₂, R''₃ 및 R''₄는 서로 독립적으로, -SR_b일 수 있고, 여기서 R_b는 C1-C10의 알킬기, 또는 C6-C20의 아릴기일 수 있다.

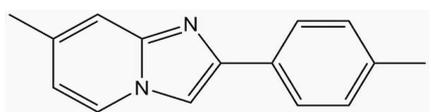
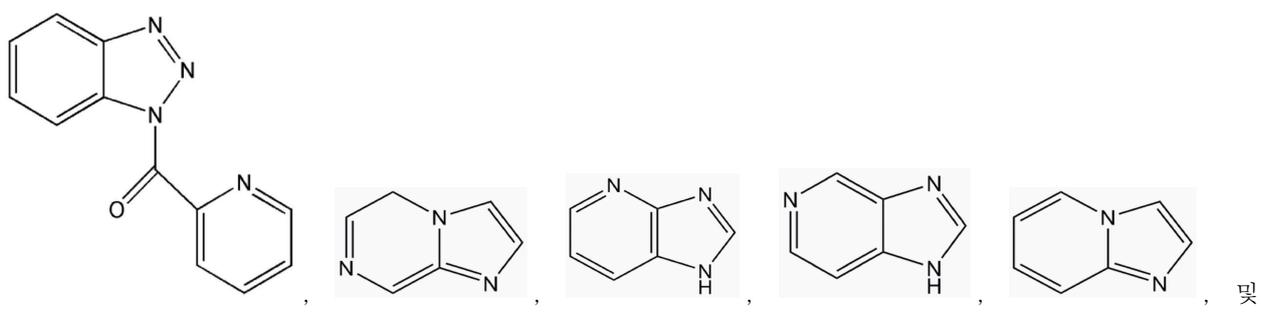
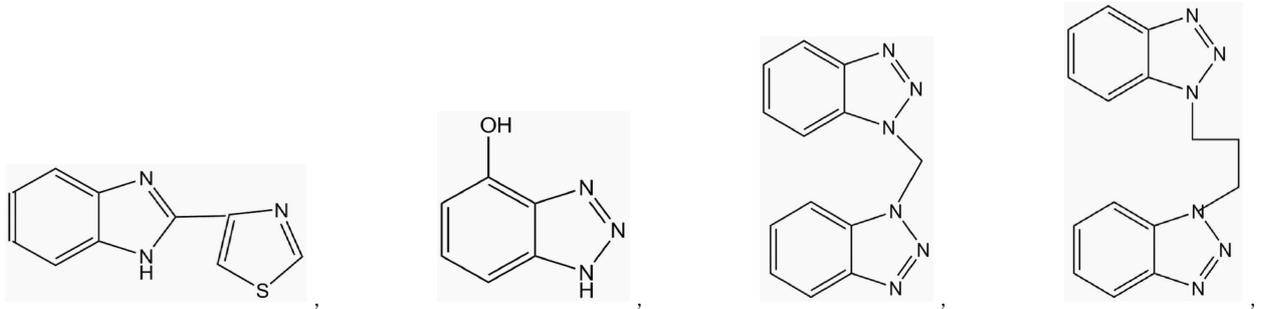
[0130] 상기 화학식 2에서 사용되는 치환(기)의 정의에 대하여는 상기 화학식 1에서 정의된 바와 같다.

[0131] 상기 화학식 2로 표시되는 첨가제는 벤즈아졸계 화합물로서, 상기 벤즈아졸계 화합물은 인다졸계 화합물, 벤즈이미다졸계 화합물 및 벤즈트리아졸계 화합물을 포함할 수 있다.

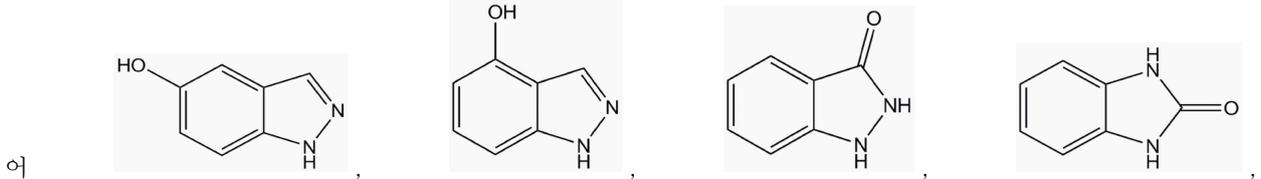
[0132] 상기 화학식 2로 표시되는 첨가제는 헤테로시클릭 고리 내의 비공유 전자쌍을 갖는 질소 원자와, 전자 공여 (electron-donating)의 비공유 전자쌍의 극성 작용기를 함유하고 있어 전해질이 양극 표면에서 산화되기 전에 보다 빨리 산화되어 빠른 시간 내에 피막을 형성할 수 있어 이를 포함한 전해질을 채용한 리튬 이차 전지는 고온 수명 특성 및 고온 보존 특성이 향상될 수 있다.

[0133] 상기 첨가제는 예를 들어,  ,  ,

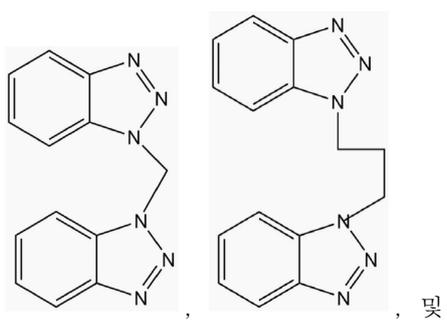
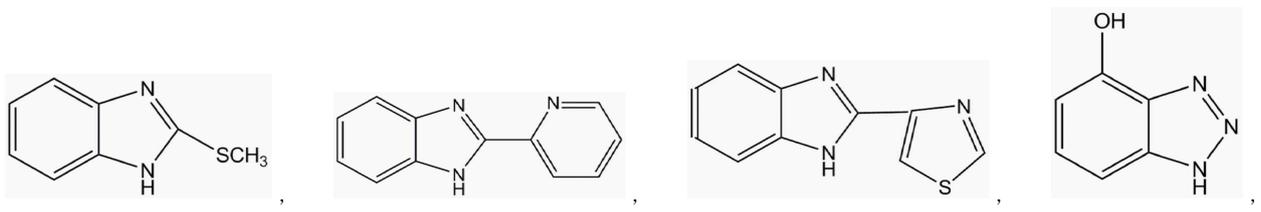




로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상을 포함할 수 있고, 예를 들

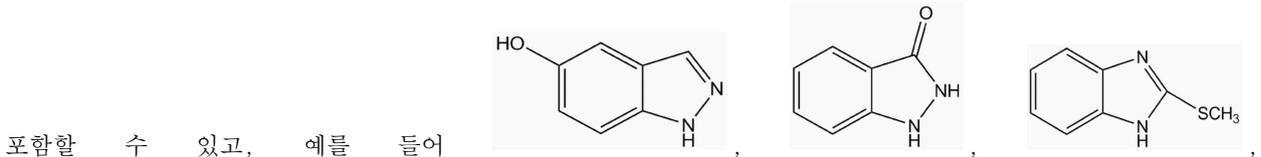


어

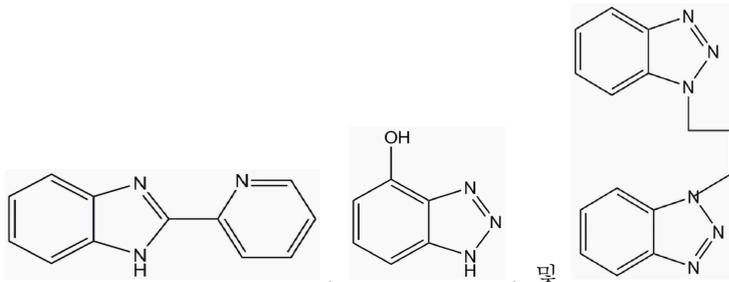


및

로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상을



포함할 수 있고, 예를 들어



, 및 로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상을 포함할 수 있다.

- [0134] 다른 일 구현예에 따른 양극, 음극 및 전해질을 포함하는 리튬 이차 전지로서, 상기 전해질은 리튬염, 비수성 유기 용매 및 상기 화학식 1로 표시되는 첨가제를 포함하고, 상기 양극은 그 표면에 형성된 피막을 포함하며, 상기 피막은 상기 전해질 중 첨가제의 일부 또는 전부로부터 유래한 것인 리튬 이차 전지가 제공된다.
- [0135] 이로써, 리튬 이차 전지는 4.3V 를 초과하는 고전압에서 충전하는 경우에도 우수한 용량 유지 특성을 가지며, 또한 고온 조건에서도 우수한 수명 특성 및 용량 보존 특성을 갖는다.
- [0136] 상기 피막의 두께는 0.5nm 내지 100nm일 수 있고, 예를 들어, 0.1nm 내지 80nm일 수 있으며, 예를 들어, 0.5nm 내지 50nm일 수 있다.
- [0137] 상기 리튬 이차 전지의 양극 표면에 형성된 피막은 상기 범위 내의 두께를 가짐으로써 리튬 이온의 전달에 불리한 영향을 미치지 않을 수 있고 전해질의 양극 표면에서의 산화를 효과적으로 방지할 수 있다.
- [0138] 상기 첨가제는 전해질 총 중량에 대하여, 0.005 내지 10 중량%의 범위로 포함될 수 있고, 예를 들어 0.01 내지 5 중량%의 범위로 포함될 수 있다.
- [0139] 상기 범위 내의 첨가제가 전해질에 포함될 경우, 전해질의 부반응이 적은 상태에서 전해질에 용해되어 양극 표면에 얇은 도전성 피막이 형성될 수 있는바 사이클 수명 특성이 개선될 수 있다.
- [0140] 도 3은 본 발명의 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지의 분해 사시도이다. 도 3에서는 원통형 전지의 구성을 도시한 도면을 제시하고 있으나, 본 발명의 전지가 이것에 한정되는 것은 아니며 각형이나 파우치형이 가능함은 물론이다.
- [0141] 리튬 이차 전지는 사용하는 세퍼레이터와 전해질의 종류에 따라 리튬 이온 전지, 리튬 이온 폴리머 전지 및 리튬 폴리머 전지로 분류될 수 있고, 형태에 따라 원통형, 각형, 코인형, 파우치형 등으로 분류될 수 있으며, 사이즈에 따라 벌크 타입과 박막 타입으로 나눌 수 있다. 본 발명의 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지는 그 형태가 특별히 제한되지는 않으며, 이들 전지의 구조와 제조방법은 이 분야에 널리 알려져 있으므로 상세한 설명은 생략한다.
- [0142] 도 3을 참조하여 보다 상세히 설명하면, 리튬 이차 전지(100)는 원통형으로, 음극(112), 양극(114), 상기 음극(112)과 양극(114) 사이에 배치된 세퍼레이터(113), 상기 음극(112), 양극(114) 및 세퍼레이터(113)에 함침된 전해질(미도시), 전지 용기(120), 및 상기 전지 용기(120)를 봉입하는 봉입부재(140)를 주된 부분으로 하여 구성되어 있다. 이러한 리튬 이차 전지(100)는, 음극(112), 양극(114) 및 세퍼레이터(113)를 차례로 적층한 다음 스피럴 상으로 권취된 상태로 전지 용기(120)에 수납하여 구성된다.
- [0143] 상기 음극(112)은 집전체 및 상기 집전체 위에 형성된 음극 활물질층을 포함하며, 상기 음극 활물질층은 음극 활물질을 포함한다.
- [0144] 음극에 사용되는 집전체는, 전압의 영역에 따라 구리, 니켈 또는 SUS 집전체를 사용할 수 있으며, 예를 들어, 구리 집전체를 사용할 수 있다.
- [0145] 상기 음극 활물질로는 당분야에서 일반적으로 사용되는 것으로 특별히 한정하지 않으나, 보다 구체적으로 리튬 금속, 리튬과 합금화 가능한 금속물질, 전이 금속 산화물, 리튬을 도프 및 탈도프할 수 있는 물질, 또는 리튬 이온을 가역적으로 삽입 및 탈리 가능한 물질 등을 사용할 수 있다.
- [0146] 상기 전이 금속 산화물의 구체적인 예로는 바나듐 산화물, 리튬 바나듐 산화물 등이 있고, 리튬을 도프 및 탈도프할 수 있는 물질의 예로는 Si, SiO_x(0 < x < 2), Si-Y 합금(상기 Y는 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 13족 원소, 14족 원소, 전이금속, 희토류 원소 또는 이들의 조합 원소이며, Si은 아님), Sn, SnO₂, Sn-Y(상기 Y는 알

칼리 금속, 알칼리 토금속, 13족 원소, 14족 원소, 전이금속, 희토류 원소 또는 이들의 조합 원소이며, Sn은 아님) 등을 들 수 있고, 또한 이들 중 적어도 하나와 SiO₂를 혼합하여 사용할 수도 있다. 상기 원소 Y로는 Mg, Ca, Sr, Ba, Ra, Sc, Y, Ti, Zr, Hf, Rf, V, Nb, Ta, Db, Cr, Mo, W, Sg, Tc, Re, Bh, Fe, Pb, Ru, Os, Hs, Rh, Ir, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, B, Al, Ga, Sn, In, Ti, Ge, P, As, Sb, Bi, S, Se, Te, Po, 또는 이들의 조합인 것이다.

[0147] 상기 리튬 이온을 가역적으로 삽입 및 탈리할 수 있는 물질로는 탄소 물질로서, 리튬 이온 이차 전지에서 일반적으로 사용되는 탄소계 음극 활물질은 어떠한 것도 사용할 수 있으며, 그 대표적인 예로는 결정질 탄소, 비정질 탄소 또는 이들을 함께 사용할 수 있다. 상기 결정질 탄소의 예로는 무정형, 판상, 플레이크(flake)상, 구형 또는 섬유형의 천연 흑연 또는 인조 흑연과 같은 흑연을 들 수 있고, 상기 비정질 탄소의 예로는 소프트 카본(soft carbon: 저온 소성 탄소) 또는 하드 카본(hard carbon), 메조페이스 피치 탄화물, 소성된 코크스 등을 들 수 있다.

[0148] 상기 음극 활물질 층은 또한 바인더를 포함하며, 선택적으로 도전재를 더 포함할 수도 있다.

[0149] 상기 바인더는 음극 활물질 입자들을 서로 잘 부착시키고, 또한 음극 활물질을 전류 집전체에 잘 부착시키는 역할을 하며, 그 대표적인 예로 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로오스, 히드록시프로필셀룰로오스, 디아세틸셀룰로오스, 폴리비닐클로라이드, 카르복실화된 폴리비닐클로라이드, 폴리비닐플루오라이드, 에틸렌 옥사이드를 포함하는 폴리머, 폴리비닐피롤리돈, 폴리우레탄, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 스티렌-부타디엔 러버, 아크릴레이티드 스티렌-부타디엔 러버, 에폭시 수지, 나일론 등을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0150] 상기 도전재는 전극에 도전성을 부여하기 위해 사용되는 것으로서, 구성되는 전지에 있어서, 화학변화를 야기하지 않고 전자 전도성 재료이면 어떠한 것도 사용가능하며, 그 예로 천연 흑연, 인조 흑연, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸블랙, 탄소섬유, 구리, 니켈, 알루미늄, 은 등의 금속 분말, 또는 금속 섬유 등을 사용할 수 있고, 또한 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 재료를 혼합하여 사용할 수 있다. 상기 집전체로는 구리 박, 니켈 박, 스테인레스강 박, 티타늄 박, 니켈 발포체(foam), 구리 발포체, 전도성 금속이 코팅된 폴리머 기재, 또는 이들의 조합인 것을 사용할 수 있다.

[0151] 이 때 상기 음극 활물질, 바인더 및 도전재의 함량은 리튬 이차 전지에서 통상적으로 사용하는 수준을 사용할 수 있으며, 예를 들어 상기 음극 활물질과, 상기 도전재와 바인더의 혼합 중량과의 중량비는 98:2 내지 92:8일 수 있고, 상기 도전재 및 바인더의 혼합비는 1: 1.5 내지 3일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0152] 상기 양극(114)은 전류 집전체, 및 상기 전류 집전체에 형성되는 양극 활물질 층을 포함한다.

[0153] 상기 전류 집전체로는 Al을 사용할 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.

[0154] 상기 양극 활물질로는 당분야에서 일반적으로 사용되는 것으로, 특별히 한정하지 않으나, 보다 구체적으로 리튬의 가역적인 삽입 및 탈리가 가능한 화합물 사용할 수 있다. 구체적으로는 코발트, 망간, 니켈, 및 이들의 조합에서 선택되는 금속과 리튬과의 복합 산화물 중 1종 이상의 것을 사용할 수 있으며, 그 구체적인 예로는, Li_aA_{1-b}B_bD₂(상기 식에서, 0.90 ≤ a ≤ 1.8, 및 0 ≤ b ≤ 0.5이다); Li_aE_{1-b}B_bO_{2-c}D_c(상기 식에서, 0.90 ≤ a ≤ 1.8, 0 ≤ b ≤ 0.5, 0 ≤ c ≤ 0.05이다); LiE_{2-b}B_bO_{4-c}D_c(상기 식에서, 0 ≤ b ≤ 0.5, 0 ≤ c ≤ 0.05이다); Li_aNi_{1-b-c}Co_bB_cD_a(상기 식에서, 0.90 ≤ a ≤ 1.8, 0 ≤ b ≤ 0.5, 0 ≤ c ≤ 0.05, 0 < a ≤ 2이다); Li_aNi_{1-b-c}Co_bB_cO_{2-a}F_a(상기 식에서, 0.90 ≤ a ≤ 1.8, 0 ≤ b ≤ 0.5, 0 ≤ c ≤ 0.05, 0 < a < 2이다); Li_aNi_{1-b-c}Co_bB_cO_{2-a}F₂(상기 식에서, 0.90 ≤ a ≤ 1.8, 0 ≤ b ≤ 0.5, 0 ≤ c ≤ 0.05, 0 < a < 2이다); Li_aNi_{1-b-c}Mn_bB_cD_a(상기 식에서, 0.90 ≤ a ≤ 1.8, 0 ≤ b ≤ 0.5, 0 ≤ c ≤ 0.05, 0 < a ≤ 2이다); Li_aNi_{1-b-c}Mn_bB_cO_{2-a}F_a(상기 식에서, 0.90 ≤ a ≤ 1.8, 0 ≤ b ≤ 0.5, 0 ≤ c ≤ 0.05, 0 < a < 2이다); Li_aNi_{1-b-c}Mn_bB_cO_{2-a}F₂(상기 식에서, 0.90 ≤ a ≤ 1.8, 0 ≤ b ≤ 0.5, 0 ≤ c ≤ 0.05, 0 < a < 2이다); Li_aNi_bE_cG_dO₂(상기 식에서, 0.90 ≤ a ≤ 1.8, 0 ≤ b ≤ 0.9, 0 ≤ c ≤ 0.5, 0.001 ≤ d ≤ 0.1이다.); Li_aNi_bCo_cMn_dGeO₂(상기 식에서, 0.90 ≤ a ≤ 1.8, 0 ≤ b ≤ 0.9, 0 ≤ c ≤ 0.5, 0 ≤ d ≤ 0.5, 0.001 ≤ e ≤ 0.1이다.); Li_aNiG_bO₂(상기 식에서, 0.90 ≤ a ≤ 1.8, 0.001 ≤ b ≤ 0.1이다.); Li_aCoG_bO₂(상기 식에서, 0.90 ≤ a ≤ 1.8, 0.001 ≤ b ≤ 0.1이다.); Li_aMnG_bO₂(상기 식에서, 0.90 ≤ a ≤ 1.8, 0.001 ≤ b ≤ 0.1이다.); Li_aMn₂G_bO₄(상기 식에서, 0.90 ≤ a

≤ 1.8 , $0.001 \leq b \leq 0.1$ 이다.); QO_2 ; QS_2 ; $LiQS_2$; V_2O_5 ; LiV_2O_5 ; $LiIO_2$; $LiNiVO_4$; $Li_{(3-f)}J_2(PO_4)_3$ ($0 \leq f \leq 2$); $Li_{(3-f)}Fe_2(PO_4)_3$ ($0 \leq f \leq 2$); $LiFePO_4$ 의 화학식 중 어느 하나로 표현되는 화합물을 사용할 수 있다.

[0155] 양극 활물질의 예로, $LiCoO_2$, $LiNi_{1-x}Co_xO_2$ ($0 < x < 1$), $Li_{1-x}M_xO_2$ (M은 Mn 또는 Fe, $0.03 < x < 0.1$), $Li[Ni_xCo_{1-2x}Mn_x]O_2$ ($0 < x < 0.5$), $Li[Ni_xMn_x]O_2$ ($0 < x \leq 0.5$), $Li_{1+x}(M)_{1-y}O_2$ ($0 < x \leq 1$, $0 \leq y < 1$, $2 \leq z \leq 4$, M은 전이금속), LiM_2O_4 (M은 Ti, V, Mn), $LiM_xMn_{2-x}O_4$ (M은 전이금속), $LiFePO_4$, $LiMPO_4$ (M은 Mn, Co, Ni). V_2O_5 , V_2O_3 , $VO_2(B)$, V_6O_{13} , V_4O_9 , V_3O_7 , $Ag_2V_4O_{11}$, $AgVO_3$, LiV_3O_5 , δ - $Mn_yV_2O_5$, δ - $NH_4V_4O_{10}$, $Mn_{0.8}V_7O_{16}$, LiV_3O_8 , $Cu_xV_2O_5$, $Cr_xV_6O_{13}$, $M_2(XO_4)_3$ (M은 전이금속, X는 S, P, As, Mo, W 등) 또는 $Li_3M_2(PO_4)_3$ (M은 Fe, V, Ti 등)를 들 수 있다.

[0156] 구체적인 대표적인 양극 활물질의 예로, $Li_{1+x}(M)_{1-x}O_2$ ($0.05 \leq x \leq 0.2$)을 포함하고, M은 전이금속일 수 있다. 상기 M의 전이금속의 예로, Ni, Co, Mn, Fe, Ti 등을 들 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0157] 상기 양극 활물질은 전이금속 M에 대해 리튬 이온의 비율이 크기 때문에 이를 포함한 양극을 채용한 리튬 이차 전지는 용량이 보다 향상될 수 있다.

[0158] 상기 화학식에 있어서, A는 Ni, Co, Mn, 또는 이들의 조합이고; B는 Al, Ni, Co, Mn, Cr, Fe, Mg, Sr, V, 희토류 원소 또는 이들의 조합이고; D는 O, F, S, P, 또는 이들의 조합이고; E는 Co, Mn, 또는 이들의 조합이고; F는 F, S, P, 또는 이들의 조합이고; G는 Al, Cr, Mn, Fe, Mg, La, Ce, Sr, V, 또는 이들의 조합이고; Q는 Ti, Mo, Mn, 또는 이들의 조합이고; I는 Cr, V, Fe, Sc, Y, 또는 이들의 조합이며; J는 V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, 또는 이들의 조합이다.

[0159] 물론 이 화합물 표면에 코팅층을 갖는 것을 사용할 수도 있고, 상기 화합물과 코팅층을 갖는 화합물을 혼합하여 사용할 수도 있다. 이 코팅층은 코팅 원소의 옥사이드, 하이드록사이드, 코팅 원소의 옥시하이드록사이드, 코팅 원소의 옥시카보네이트, 또는 코팅 원소의 하이드록시카보네이트 등의 코팅 원소 화합물을 포함할 수 있다. 이들 코팅층을 이루는 화합물은 비정질 또는 결정질일 수 있다. 상기 코팅층에 포함되는 코팅 원소로는 Mg, Al, Co, K, Na, Ca, Si, Ti, V, Sn, Ge, Ga, B, As, Zr 또는 이들의 혼합물을 사용할 수 있다. 코팅층 형성 공정은 상기 화합물에 이러한 원소들을 사용하여 양극 활물질의 물성에 악영향을 주지 않는 방법(예를 들어 스프레이 코팅, 침지법 등)으로 코팅할 수 있으면 어떠한 코팅 방법을 사용하여도 무방하며, 이에 대하여는 당해 분야에 종사하는 사람들에게 잘 이해될 수 있는 내용이므로 자세한 설명은 생략하기로 한다.

[0160] 상기 양극 활물질 층은 또한 바인더 및 도전제를 포함할 수 있다.

[0161] 상기 양극 활물질의 작동 전위는 $4.5V \pm 0.5 V$ 이상으로서 $5V \pm 0.5V$ 일 수 있다.

[0162] 상기 바인더는 양극 활물질 입자들을 서로 잘 부착시키고, 또한 양극 활물질을 전류 집전체에 잘 부착시키는 역할을 하며, 그 대표적인 예로는 폴리비닐알콜, 카르복시메틸셀룰로오즈, 히드록시프로필셀룰로오즈, 디아세틸셀룰로오즈, 폴리비닐클로라이드, 카르복실화된 폴리비닐클로라이드, 폴리비닐플루오라이드, 에틸렌 옥사이드를 포함하는 폴리머, 폴리비닐피롤리돈, 폴리우레탄, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 스티렌-부타디엔 러버, 아크릴레이티드 스티렌-부타디엔 러버, 에폭시 수지, 나일론 등을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0163] 상기 도전제는 전극에 도전성을 부여하기 위해 사용되는 것으로서, 구성되는 전지에 있어서, 화학변화를 야기하지 않고 전자 전도성 재료이면 어떠한 것도 사용가능하며, 그 예로 천연 흑연, 인조 흑연, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸블랙, 탄소섬유, 구리, 니켈, 알루미늄, 은 등의 금속 분말, 금속 섬유 등을 사용할 수 있고, 또한 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 재료를 1종 또는 1종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.

[0164] 이 때 상기 양극 활물질, 바인더 및 도전제의 함량은 리튬 전지에서 통상적으로 사용하는 수준을 사용할 수 있으며, 예를 들어 상기 양극 활물질과, 상기 도전제와 바인더의 혼합 중량과의 중량비는 98:2 내지 92:8일 수 있고, 상기 도전제 및 바인더의 혼합비는 1: 1.5 내지 3일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0165] 상기 음극(112)과 양극(114)은 활물질, 바인더 및 도전제를 용매 중에서 혼합하여 활물질 조성물을 제조하고, 이 조성물을 전류 집전체에 도포하여 제조한다. 이와 같은 전극 제조 방법은 당해 분야에 널리 알려진 내용이므로 본 명세서에서 상세한 설명은 생략하기로 한다. 상기 용매로는 N-메틸피롤리돈 등을 사용할 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.

[0166] 리튬 이차 전지의 종류에 따라 양극과 음극 사이에 세퍼레이터가 존재할 수도 있다. 이러한 세퍼레이터로는

폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드 또는 이들의 2층 이상의 다층막이 사용될 수 있으며, 폴리에틸렌/폴리프로필렌 2층 세퍼레이터, 폴리에틸렌/폴리프로필렌/폴리에틸렌 3층 세퍼레이터, 폴리프로필렌/폴리에틸렌/폴리프로필렌 3층 세퍼레이터 등과 같은 혼합 다층막이 사용될 수 있음은 물론이다.

[0167] 이하에서는 본 발명의 구체적인 실시예들을 제시한다. 다만, 하기에 기재된 실시예들은 본 발명을 구체적으로 예시하거나 설명하기 위한 것에 불과하며, 이로서 본 발명이 제한되어서는 아니된다.

[0168] 또한, 여기에 기재되지 않은 내용은 이 기술 분야에서 숙련된 자이면 충분히 기술적으로 유추할 수 있는 것이므로 그 설명을 생략한다.

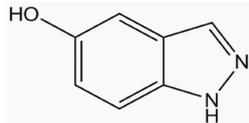
[0169] [실시예]

[0170] (리튬 이차 전지용 전해질의 제조)

[0171] **실시예 1: 리튬 이차 전지용 전해질의 제조**

[0172] 에틸렌 카보네이트 30부피%, 디에틸 카보네이트 50부피% 및 에틸메틸 카보네이트 20부피%로 이루어진 혼합 유기 용매에 첨가제로서 하기 화학식 4의 5-히드록시인다졸을 0.1중량% 첨가하고, 리튬염으로는 1.3 M LiPF₆를 사용하여, 리튬 이차 전지용 전해질을 제조하였다.

[0173] [화학식 4]

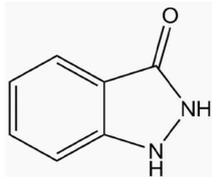


[0174]

[0175] **실시예 2: 리튬 이차 전지용 전해질의 제조**

[0176] 첨가제로서 상기 화학식 4의 5-히드록시인다졸 대신 하기 화학식 5의 3-인다졸리논 0.1중량%를 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬 이차 전지용 전해질을 제조하였다.

[0177] [화학식 5]

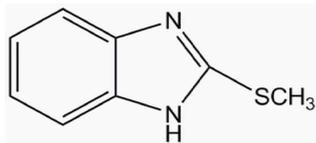


[0178]

[0179] **실시예 3: 리튬 이차 전지용 전해질의 제조**

[0180] 첨가제로서 상기 화학식 4의 5-히드록시인다졸 대신 하기 화학식 6의 2-(메틸티오)벤즈이미다졸 0.1중량%를 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬 이차 전지용 전해질을 제조하였다.

[0181] [화학식 6]

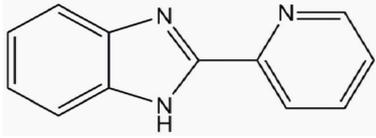


[0182]

[0183] **실시예 4: 리튬 이차 전지용 전해질의 제조**

[0184] 첨가제로서 상기 화학식 4의 5-히드록시인다졸 대신 하기 화학식 7의 2-(2-피리딜)벤즈이미다졸 0.1중량%를 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬 이차 전지용 전해질을 제조하였다.

[0185] [화학식 7]

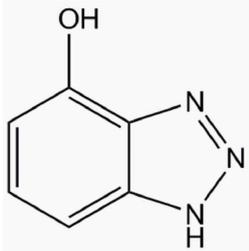


[0186]

[0187] **실시예 5: 리튬 이차 전지용 전해질의 제조**

[0188] 첨가제로서 상기 화학식 4의 5-히드록시인다졸 대신 하기 화학식 8의 4-히드록시-1H-벤조트리아졸 0.1중량%를 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬 이차 전지용 전해질을 제조하였다.

[0189] [화학식 8]

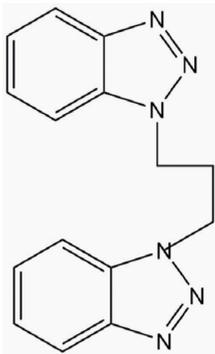


[0190]

[0191] **실시예 6: 리튬 이차 전지용 전해질의 제조**

[0192] 첨가제로서 상기 화학식 4의 5-히드록시인다졸 대신 하기 화학식 9의 1,1'-트리메틸렌비스(벤조트리아졸) 0.1중량%를 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬 이차 전지용 전해질을 제조하였다.

[0193] [화학식 9]



[0194]

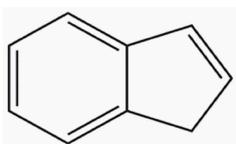
[0195] **비교예 1: 리튬 이차 전지용 전해질의 제조**

[0196] 에틸렌 카보네이트 30부피%, 디에틸 카보네이트 50부피% 및 에틸메틸 카보네이트 20부피%로 이루어진 혼합 유기 용매에 리튬염으로는 1.3 M LiPF₆를 사용하여, 첨가제 없이 리튬 이차 전지용 전해질을 제조하였다.

[0197] **비교예 2: 리튬 이차 전지용 전해질의 제조**

[0198] 첨가제로서 상기 화학식 4의 5-히드록시인다졸 대신 하기 화학식 10의 인덴 0.1중량%를 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬 이차 전지용 전해질을 제조하였다.

[0199] [화학식 10]



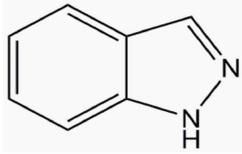
[0200]

[0201] **비교예 3: 리튬 이차 전지용 전해질의 제조**

[0202] 첨가제로서 상기 화학식 4의 5-히드록시인다졸 대신 하기 화학식 11의 인다졸 0.1중량%를 사용한 것을 제외하고

는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬 이차 전지용 전해질을 제조하였다.

[0203] [화학식 11]



[0204]

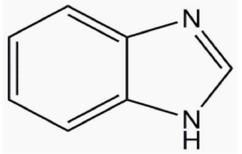
비교예 4: 리튬 이차 전지용 전해질의 제조

[0205]

첨가제로서 상기 화학식 4의 5-히드록시인다졸 대신 하기 화학식 12의 벤즈이미다졸 0.1중량%를 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬 이차 전지용 전해질을 제조하였다.

[0206]

[0207] [화학식 12]



[0208]

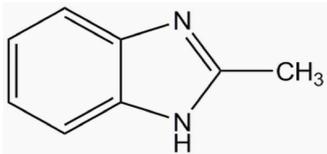
비교예 5: 리튬 이차 전지용 전해질의 제조

[0209]

첨가제로서 상기 화학식 4의 5-히드록시인다졸 대신 하기 화학식 13의 2-메틸 벤즈이미다졸 0.1중량%를 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬 이차 전지용 전해질을 제조하였다.

[0210]

[0211] [화학식 13]



[0212]

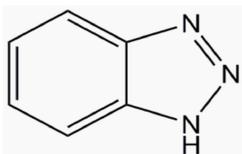
비교예 6: 리튬 이차 전지용 전해질의 제조

[0213]

첨가제로서 상기 화학식 4의 5-히드록시인다졸 대신 하기 화학식 14의 1H-벤조트리아졸 0.1중량%를 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬 이차 전지용 전해질을 제조하였다.

[0214]

[0215] [화학식 14]



[0216]

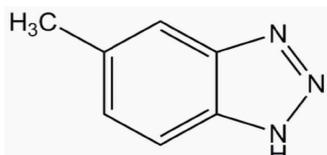
비교예 7: 리튬 이차 전지용 전해질의 제조

[0217]

첨가제로서 상기 화학식 4의 5-히드록시인다졸 대신 하기 화학식 15의 5-메틸 벤조트리아졸 0.1중량%를 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬 이차 전지용 전해질을 제조하였다.

[0218]

[0219] [화학식 15]



[0220]

- [0221] (리튬 이차 전지의 제조)
- [0222] **실시예 7: 리튬 이차 전지의 제조**
- [0223] 양극 물질로서 $\text{Li}_{1-x}(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn})_{1-x}\text{O}_2$ ($0.05 \leq x \leq 0.2$) 분말, N-메틸피롤리돈(NMP)에 5 중량%로 용해된 폴리비닐리덴플루오라이드(PVdF) 바인더, 및 도전재(Denka black)를 92:4:4 중량비로 마노 유발에 첨가 및 혼합하여 슬러리를 제조하였다. 상기 슬러리를 두께 $15\mu\text{m}$ 의 알루미늄 호일 위에 바 코팅으로 코팅하였다. 이것을 $90\text{ }^\circ\text{C}$ 오븐에 넣고, 약 2시간 동안 NMP가 증발되도록 1차 건조시켰고, $120\text{ }^\circ\text{C}$ 진공 오븐에 넣고, 약 2시간 동안 2차 건조시켜 NMP가 완전히 증발되도록 하였다. 상기 전극을 압연 및 편칭하여 두께가 $60\text{ }\mu\text{m}$ 인 코인 셀용 양극을 얻었다.
- [0224] 직경 1.5 cm 크기의 상기 양극, 직경 1.6 cm 크기의 그래파이트 음극 및 폴리에틸렌 세퍼레이터를 사용하고, 상기 실시예 1 에서 얻은 리튬 이차 전지용 전해질을 이용하여 코인 셀을 제조하였다.
- [0225] **실시예 8: 리튬 이차 전지의 제조**
- [0226] 전해질로서 상기 실시예 2에서 제조한 전해질을 각각 사용한 것을 제외하고는, 상기 실시예 7과 동일한 방법으로 리튬 이차 전지를 제조하였다.
- [0227] **실시예 9: 리튬 이차 전지의 제조**
- [0228] 전해질로서 상기 실시예 3에서 제조한 전해질을 각각 사용한 것을 제외하고는, 상기 실시예 7과 동일한 방법으로 리튬 이차 전지를 제조하였다.
- [0229] **실시예 10: 리튬 이차 전지의 제조**
- [0230] 전해질로서 상기 실시예 4에서 제조한 전해질을 각각 사용한 것을 제외하고는, 상기 실시예 7과 동일한 방법으로 리튬 이차 전지를 제조하였다.
- [0231] **실시예 11: 리튬 이차 전지의 제조**
- [0232] 전해질로서 상기 실시예 5에서 제조한 전해질을 각각 사용한 것을 제외하고는, 상기 실시예 7과 동일한 방법으로 리튬 이차 전지를 제조하였다.
- [0233] **실시예 12: 리튬 이차 전지의 제조**
- [0234] 전해질로서 상기 실시예 6에서 제조한 전해질을 각각 사용한 것을 제외하고는, 상기 실시예 7과 동일한 방법으로 리튬 이차 전지를 제조하였다.
- [0235] **비교예 8: 리튬 이차 전지의 제조**
- [0236] 전해질로서 상기 비교예 1에서 제조한 전해질을 각각 사용한 것을 제외하고는, 상기 실시예 7과 동일한 방법으로 리튬 이차 전지를 제조하였다.
- [0237] **비교예 9: 리튬 이차 전지의 제조**
- [0238] 전해질로서 상기 비교예 2에서 제조한 전해질을 각각 사용한 것을 제외하고는, 상기 실시예 7과 동일한 방법으로 리튬 이차 전지를 제조하였다.
- [0239] **비교예 10: 리튬 이차 전지의 제조**
- [0240] 전해질로서 상기 비교예 3에서 제조한 전해질을 각각 사용한 것을 제외하고는, 상기 실시예 7과 동일한 방법으로 리튬 이차 전지를 제조하였다.
- [0241] **비교예 11: 리튬 이차 전지의 제조**
- [0242] 전해질로서 상기 비교예 4에서 제조한 전해질을 각각 사용한 것을 제외하고는, 상기 실시예 7과 동일한 방법으로 리튬 이차 전지를 제조하였다.
- [0243] **비교예 12: 리튬 이차 전지의 제조**
- [0244] 전해질로서 상기 비교예 5에서 제조한 전해질을 각각 사용한 것을 제외하고는, 상기 실시예 7과 동일한 방법으로 리튬 이차 전지를 제조하였다.

[0245] **비교예 13: 리튬 이차 전지의 제조**

[0246] 전해질로서 상기 비교예6에서 제조한 전해질을 각각 사용한 것을 제외하고는, 상기 실시예 7과 동일한 방법으로 리튬 이차 전지를 제조하였다.

[0247] **비교예 14: 리튬 이차 전지의 제조**

[0248] 전해질로서 상기 비교예 7에서 제조한 전해질을 각각 사용한 것을 제외하고는, 상기 실시예 7과 동일한 방법으로 리튬 이차 전지를 제조하였다.

[0249] (전지 성능 테스트)

[0250] **평가예 1: 리튬 이온 전도성 평가**

[0251] 상기 실시예 7, 10 및 비교예 8에서 제조된 코인셀에 대하여 상온에서 화성(formation) 충방전을 2번 수행하였다. 화성 단계에서는 상기 코인셀에 대하여 0.2C로 4.4V에 도달할때까지 정전류 충전을 그리고 0.05C 전류에 도달할때까지 정전압 충전을 실시하였다. 그런 다음 0.2C로 2.8V에 도달할 때까지 정전류 방전을 수행하였다. 상기 화성 충방전을 거친 전지에 대해서 0.5 C로 위의 충전 형태로 충전한 다음 전지를 해체하여 XPS(Physical Electronics Quantum 2000)를 이용하여 양극의 표면부에 형성된 피막의 리튬 이온 전도성 개선 여부를 평가하였다. 그 결과를 도 2에 나타내었다.

[0252] 상기 도 2에서, 리튬 이온 부도성인 LiF의 피크는 결합 에너지가 684eV 내지 686eV 사이에서 관찰되었다.

[0253] 실시예 1 및 실시예 5에 따른 전해질의 사용에 의해 양극의 표면부에 형성된 피막은 비교예 1에 따른 전해질의 사용에 의해 양극의 표면부에 형성된 피막에 비해 리튬 이온 부도성인 LiF 을 적게 포함하고 있음을 나타낸다.

[0254] 따라서, 실시예 1 및 실시예 5에 따른 전해질의 사용에 의해 양극의 표면부에 형성된 피막은 리튬 이온 전도성이 개선됨을 확인할 수 있다.

[0255] **평가예 2-1: 리튬 이차 전지의 고온 수명 특성 1**

[0256] 상기 실시예 7 내지 10 및 비교예 8 내지 12에서 제조된 코인셀에 대하여 상온에서 화성(formation) 충방전을 2 번 수행하였다. 화성 단계에서는 상기 코인셀에 대하여 0.2C로 4.4V에 도달할때까지 정전류 충전을 그리고 4.4V에서 전류가 감소하여0.05C 에 도달할때까지 정전압 충전을 실시하였다. 그런 다음 0.2C로 2.8V에 도달할 때까지 정전류 방전을 수행하였다. 상기 화성 충방전을 거친 전지에 대해서 0.5 C로 위의 충전 형태로 충전한 다음 0.2 C로 2.8 V에 도달할 때까지 방전을 수행하였다. 이 때의 충방전 조건을 표준 충방전 조건으로 하고, 이 때의 방전용량을 표준용량으로 하였다.

[0257] 이어서, 고온 수명 특성을 살펴보기 위해, 45℃의 항온 챔버에서 1C로 위의 충전 형태로 충전한 다음 1 C로 2.8 V에 도달할 때까지 방전을 실시하였다. 이때의 방전 용량(1번째 사이클의 방전용량)을 측정하였다. 이와 같은 충전 및 방전을 반복하여 사이클 수명을 평가하였다. 상기 전지에 대해서 각 사이클에서의 방전 용량 및 100 번째 사이클에서의 방전 용량을 측정하였고, 이로부터 사이클 용량유지율을 계산하였다. 상기 용량유지율(% , cycle retention)은 각각 하기 수학적 1에서와 같이 얻어진다.

[0258] [수학적 1]

[0259] 용량유지율(%)= 100번째 사이클에서의 방전용량 / 1번째 사이클에서의 방전용량

[0260] 상기 방법으로 얻은 용량 유지율을 하기 표 1 및 도 4a에 나타내었다.

표 1

[0261]

구분	1번째 사이클 방전용량(mAh)	100번째 사이클 방전용량 (mAh)	용량유지율 (%)
실시예 7	2.67	2.53	94.8
실시예 8	2.62	2.44	93.1
실시예 9	2.56	2.38	93.0

실시예 10	2.66	2.53	95.1
비교예 8	2.59	2.35	90.7
비교예 9	2.52	2.28	90.5
비교예 10	2.48	2.26	91.1
비교예 11	2.50	2.29	91.6
비교예 12	2.58	2.38	92.2

[0262] **평가예 2-2: 리튬 이차 전지의 고온 수명 특성 2**

[0263] 상기 실시예 11, 12 및 비교예 8, 13, 14에서 제조된 코인셀에 대하여 상기 평가예 1-1과 동일하게 상온에서 화성(formation) 충방전을 2번 수행하였다.

[0264] 이어서, 고온 수명 특성을 살펴보기 위해, 60℃의 항온 챔버에서 1C로 위의 충전 형태로 충전한 다음 1 C로 2.8 V에 도달할 때까지 방전을 실시하였다. 이때의 방전 용량(1번째 사이클의 방전용량)을 측정하였다. 이와 같은 충전 및 방전을 반복하여 사이클 수명을 평가하였다. 상기 전지에 대해서 각 사이클에서의 방전 용량 및 100 번째 사이클에서의 방전 용량을 측정하였고, 이로부터 사이클 용량유지율을 계산하였다. 상기 용량유지율(% , cycle retention)은 각각 상기 수학식 1에서와 같이 얻어진다.

[0265] 상기 방법으로 얻은 용량 유지율을 하기 표 2 및 도 4b에 나타내었다.

표 2

구분	1번째 사이클 방전용량(mAh)	100번째 사이클 방전용량(mAh)	용량유지율(%)
실시예 11	2.66	2.43	91.5
실시예 12	2.53	2.25	89.0
비교예 8	2.60	2.27	87.4
비교예 13	2.69	2.33	86.4
비교예 14	2.56	2.2	85.9

[0267] 상기 표 1 및 도 4a를 참고하면, 극성 작용기를 갖는 인다졸계 및 벤즈이미다졸계 첨가제가 포함된 실시예 7 내지 12의 리튬 이차 전지는 첨가제가 포함되지 않았거나 극성 작용기를 갖지 않는 비교예 8 내지 12의 리튬 이차 전지에 비하여 용량유지율이 향상되었다. 따라서, 실시예 7 내지 10의 리튬 이차 전지는 비교예 8 내지 12의 리튬 이차 전지에 비하여 고온 수명이 우수함을 확인할 수 있었다.

[0268] 또한, 상기 표 2 및 도 4b를 참고하면, 극성 작용기를 갖는 벤즈트리아졸계 첨가제가 포함된 실시예 11, 12의 리튬 이차 전지는 첨가제가 포함되지 않았거나 극성 작용기를 갖지 않는 비교예 8, 13, 14의 리튬 이차 전지에 비하여 용량유지율이 향상되었다. 따라서, 실시예 11, 12의 리튬 이차 전지는 비교예 8, 13, 14의 리튬 이차 전지에 비하여 고온 수명 특성이 우수함을 확인할 수 있었다.

[0269] **평가예 3: 리튬 이차 전지의 고온 보존 특성**

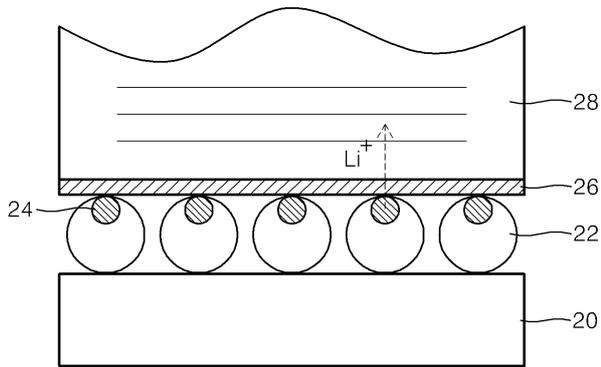
[0270] 2번의 화성 충방전과 1번의 표준 충방전을 실시한 실시예 7, 10 및 비교예 8로 제조된 코인셀에 대하여 표준 충전 조건에서의 충전 조건으로 충전한 후, 충전된 코인셀을 100℃의 온도의 항온 챔버에서 약 40 시간 동안 방치하여, 고온 방치 전후에 충방전기에 연결한 직후의 전압을 측정하여 개방회로전압강하(open circuit voltage: OCV drop)를 측정하였다. 또한, 이들의 방전 용량(고온방치 후 방전용량)을 얻어 이로부터 고온 용량 유지율을 계산하였고, 이후 첫번째 충방전시 방전용량을 측정하여 고온 용량 회복율을 계산하였다.

[0271] 고온 용량 유지율, 상기 고온 방치 전후의 OCV 및 이들의 OCV 차이의 결과, 및 고온 용량 회복율의 결과는 각각 표 3, 4 및 도 5 내지 도 7에 나타내었다.

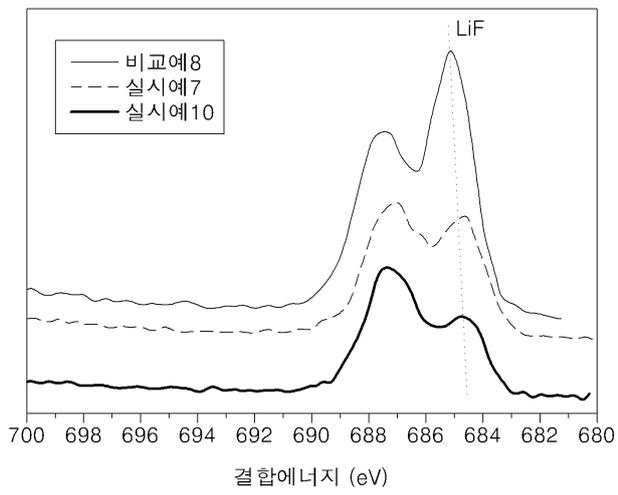
[0272] 상기 고온 용량 유지율(% , retention) 및 고온 용량 회복율(% , recovery)은 각각 하기 수학식 2, 3에 의해서 얻어진다.

도면

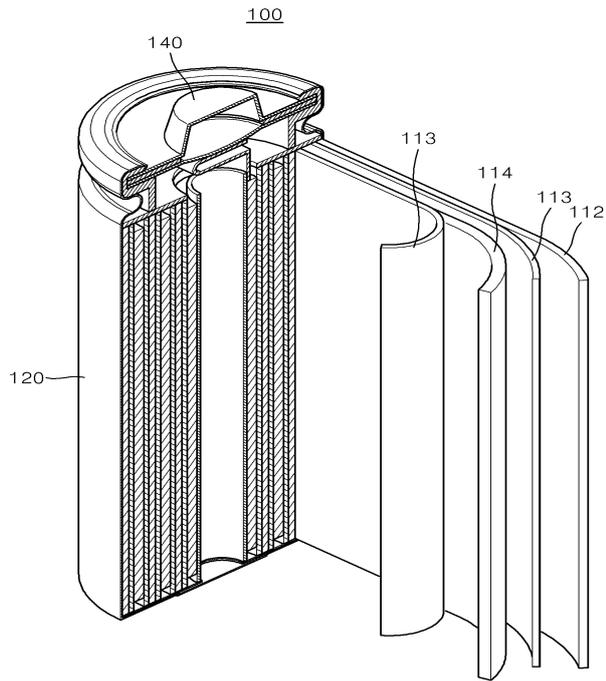
도면1



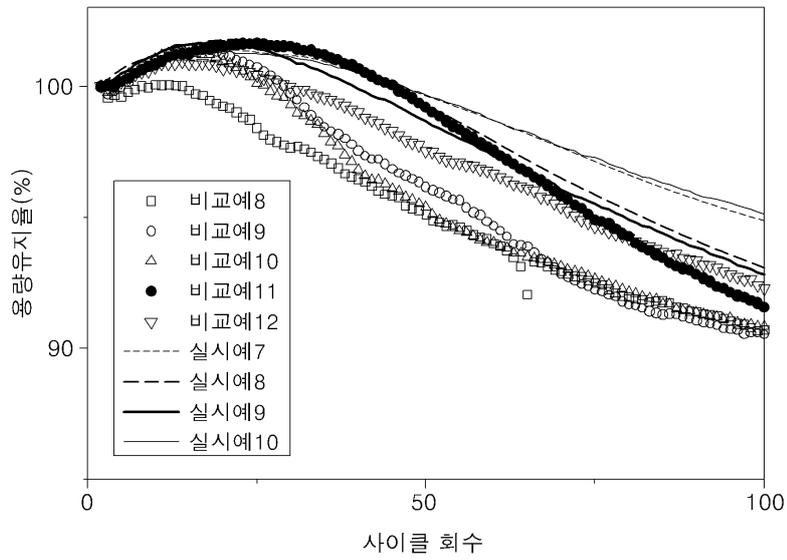
도면2



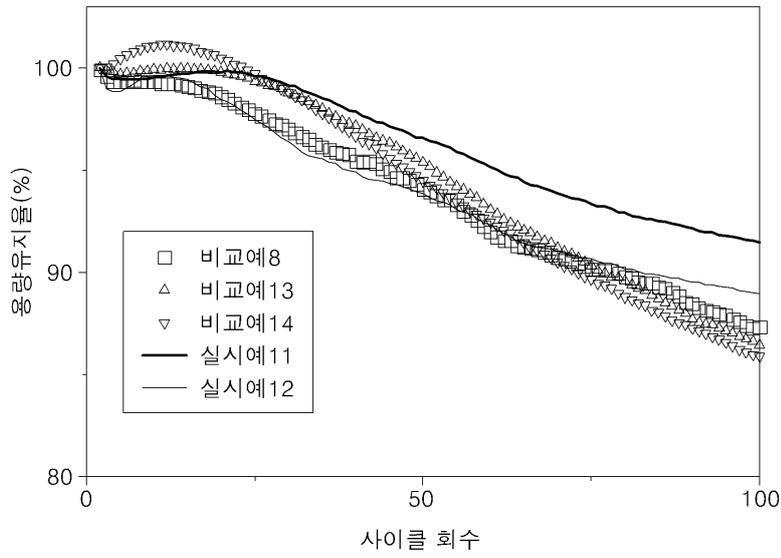
도면3



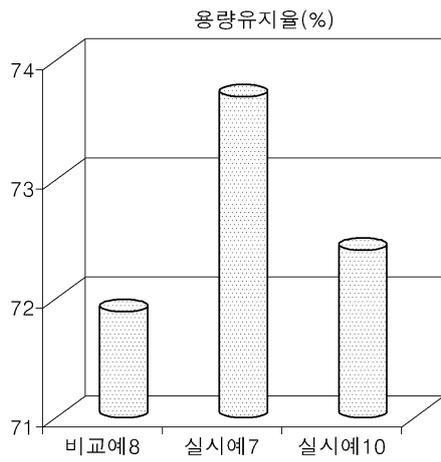
도면4a



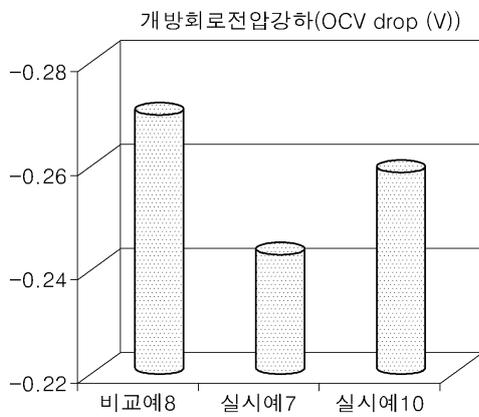
도면4b



도면5



도면6



도면7

