



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2010년09월15일  
(11) 등록번호 10-0982323  
(24) 등록일자 2010년09월08일

(51) Int. Cl.

H01M 10/05 (2010.01)

(21) 출원번호 10-2003-0092455  
(22) 출원일자 2003년12월17일  
심사청구일자 2008년12월15일  
(65) 공개번호 10-2005-0060746  
(43) 공개일자 2005년06월22일  
(56) 선행기술조사문헌  
JP11354156 A  
KR1020010030538 A  
KR100898284 B1  
KR1020010107665 A

전체 청구항 수 : 총 17 항

(73) 특허권자

삼성에스디아이 주식회사

경기 용인시 기흥구 공세동 428-5

(72) 발명자

맹수연

인천광역시남동구간석4동우성아파트202동402호

김창섭

충청남도천안시두정동525-1대우1차아파트109동601호

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

팬코리아특허법인

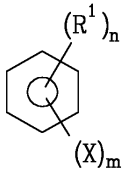
심사관 : 조준배

(54) 리튬 이차 전지용 전해질 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지

(57) 요약

본 발명은 리튬 이차 전지용 전해질 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지에 관한 것으로서, 상기 전해질은 비수성 유기용매; 리튬염; 하기 화학식 1의 화합물 및 하기 화학식 2의 이속사졸 화합물의 첨가제를 포함한다:

[화학식 1]



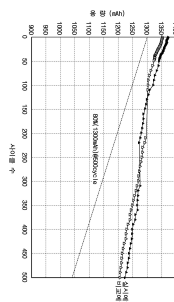
(상기 식에서 R¹은 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 탄소수 1 내지 10의 알콕시기 또는 탄소수 6 내지 10의 아릴기이고, 바람직하게는 메틸, 에틸, 메톡시이고, X는 할로젠이고, m과 n은 1 내지 5의 정수이고 m+n은 6 이하이다.)

[화학식 2]



본 발명의 전해질에 첨가된 화합물은 초기 충전시 유기 용매보다 먼저 분해되어 SEI 피막을 형성함으로써 유기 용매가 분해되는 것을 억제하여 전지 내부의 가스 발생을 억제하고, 전지의 과충전시에도 안전하다.

대표도 - 도2



(72) 발명자

**한수진**

충청남도천안시두정동대우1차아파트102동1807호

**김주형**

충청남도천안시성정동785번지주공아파트109동409호

**곽윤태**

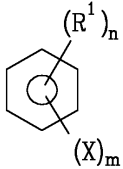
충청남도천안시성정동500번지우성아파트101동805호

**특허청구의 범위**

**청구항 1**

비수성 유기용매; 리튬염; 하기 화학식 1의 화합물 및 하기 화학식 2의 이속사졸 화합물의 첨가제를 포함하는 리튬 이차 전지용 전해질:

[화학식 1]



(상기 식에서  $R^1$ 은 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 탄소수 1 내지 10의 알콕시기 또는 탄소수 6 내지 10의 아릴기 이고, X는 할로겐이고, m과 n은 1 내지 5의 정수이고  $m+n$ 은 6 이하이다.)

[화학식 2]



**청구항 2**

제1항에 있어서, 상기 리튬염은  $LiPF_6$ ,  $LiBF_4$ ,  $LiSbF_6$ ,  $LiAsF_6$ ,  $LiClO_4$ ,  $LiCF_3SO_3$ ,  $Li(CF_3SO_2)_2N$ ,  $LiC_4F_9SO_3$ ,  $LiAlO_4$ ,  $LiAlCl_4$ ,  $LiN(C_xF_{2x+1}SO_2)(C_yF_{2y+1}SO_2)$ (여기서, x 및 y는 자연수임),  $LiCl$ , 및  $LiI$ 로 이루어진 군에서 선택되는 1 종 또는 2 종 이상인 리튬 이차 전지용 전해질.

**청구항 3**

제1항에 있어서, 상기 리튬염은 0.6 내지 2.0M의 농도로 사용되는 리튬 이차 전지용 전해질.

**청구항 4**

제1항에 있어서, 상기 비수성 유기용매는 카보네이트, 에스테르, 에테르 및 케톤으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 용매인 리튬 이차 전지용 전해질.

**청구항 5**

제4항에 있어서, 상기 카보네이트는 디메틸 카보네이트(DMC), 디에틸 카보네이트(DEC), 디프로필 카보네이트(DPC), 메틸프로필 카보네이트(MPC), 에틸프로필 카보네이트(EPC), 메틸에틸 카보네이트(MEC) 에틸렌 카보네이트(EC), 프로필렌 카보네이트(PC) 및 부틸렌 카보네이트(BC)로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 용매인 리튬 이차 전지용 전해질.

**청구항 6**

제4항에 있어서, 상기 에스테르는 부티로락톤, 데카놀라이드(decanolide), 발레로락톤, 메발로노락톤(mevalonolactone), 카프로락톤(caprolactone), n-메틸 아세테이트, n-에틸 아세테이트, 및 n-프로필 아세테이트로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 용매인 리튬 이차 전지용 전해질.

**청구항 7**

제4항에 있어서, 상기 카보네이트는 환형(cyclic) 카보네이트와 사슬형(chain) 카보네이트의 혼합용매인 리튬 이차 전지용 전해질.

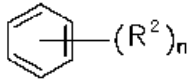
**청구항 8**

제1항에 있어서, 상기 비수성 유기용매는 카보네이트계 용매와 방향족 탄화수소계 유기용매의 혼합용매인 리튬 이차 전지용 전해질.

**청구항 9**

제8항에 있어서, 상기 방향족 탄화수소계 유기용매는 하기 화학식 3의 방향족 화합물인 리튬 이차 전지용 전해질.

[화학식 3]



(상기 식에서  $R^2$ 는 할로젠 또는 탄소수 1 내지 10의 알킬기이고 n은 0 내지 6의 정수임.)

**청구항 10**

제9항에 있어서, 상기 방향족 탄화수소계 유기용매는 벤젠, 플루오로벤젠, 톨루엔, 플루오로톨루엔, 트리플루오로톨루엔, 자일렌 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 용매인 리튬 이차 전지용 전해질.

**청구항 11**

제9항에 있어서, 상기 카보네이트계 용매와 방향족 탄화수소계 유기용매는 1:1 내지 30:1의 부피비로 혼합되는 것인 리튬 이차 전지용 전해질.

**청구항 12**

제1항에 있어서, 상기 화학식 1의 화합물은 3-플루오로아니솔, 3-클로로아니솔, 3-브로모아니솔, 4-플루오로아니솔, 4-클로로아니솔, 4-브로모아니솔, 2,4-디플루오로아니솔, 3,5-디플루오로아니솔, 3-클로로-5-플루오로아니솔 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 화합물인 리튬 이차 전지용 전해질.

**청구항 13**

제1항에 있어서, 상기 화학식 1의 화합물의 함량은 전해질에 대하여 0.1 내지 50 중량%인 리튬 이차 전지용 전해질.

**청구항 14**

제1항에 있어서, 상기 화학식 2의 화합물의 함량은 전해질에 대하여 0.1 내지 10 중량%인 리튬 이차 전지용 전해질.

**청구항 15**

제1항에 있어서, 상기 화학식 1의 화합물과 화학식 2의 화합물의 혼합 중량비는 1:10 내지 10:1인 리튬 이차 전지용 전해질.

**청구항 16**

제15항에 있어서, 상기 화학식 1의 화합물과 화학식 2의 화합물의 혼합 중량비는 1:1 내지 4:1인 리튬 이차 전지용 전해질.

**청구항 17**

양극 활물질로서 리티에이티드 인터칼레이션 화합물을 포함하는 양극;

리튬, 리튬-함유 합금, 리튬-탄소 복합체 및 탄소계 물질로 이루어진 군에서 선택되는 음극 활물질을 포함하는 음극; 및

제1항 내지 제16항중 어느 하나의 항에 따른 전해질

로 이루어지는 리튬 이차 전지.

**명세서**

**발명의 상세한 설명**

**발명의 목적**

**발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술**

- [0009] [산업상 이용 분야]
- [0010] 본 발명은 리튬 이차 전지용 전해질 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지에 관한 것으로서, 상세하게는 전지의 과충전 특성 및 전기화학적 특성을 향상시키는 리튬 이차 전지용 전해질 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지에 관한 것이다.
- [0011] [종래 기술]
- [0012] 최근 첨단 전자산업의 발달로 전자장비의 소형화 및 경량화가 가능하게 됨에 따라 휴대용 전자 기기의 사용이 증대되고 있다. 이러한 휴대용 전자 기기의 전원으로 높은 에너지 밀도를 가진 전지의 필요성이 증대되어 리튬 이차 전지의 연구가 활발하게 진행되고 있다. 리튬 이차 전지의 양극 활물질로는 리튬 금속 산화물이 사용되고 음극 활물질로는 리튬 금속, 리튬 합금, (결정질 또는 비정질) 탄소 또는 탄소 복합체가 사용되고 있다.
- [0013] 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 또는 코인형 등이 있다. 이중 각형 리튬 이온 전지의 단면도는 도 1에 도시되어 있다. 상기 각형 리튬 이온 전지(3)는 양극(5), 음극(6) 및 상기 양극(5)과 음극(6) 사이에 존재하는 세퍼레이터(7)를 포함하는 전극조립체(4)를 케이스(8)에 넣은 다음, 케이스(8)의 상부에 전해액을 주입하고 캡 플레이트(11)로 밀봉하여 조립한다.
- [0014] 리튬 이차 전지의 평균 방전 전압은 3.6~3.7 V 정도로 다른 알칼리 전지, Ni-MH 전지, Ni-Cd 전지 등에 비하여 높은 전력을 얻을 수 있다. 그러나 이런 높은 구동 전압을 내기 위해서는 충방전 전압영역인 0~4.2 V에서 전기화학적으로 안정한 전해액 조성물이 요구된다. 이러한 이유로 에틸렌 카보네이트, 디메틸 카보네이트, 디에틸 카보네이트 등의 비수성 카보네이트계 용매의 혼합물을 전해액으로 사용하고 있다. 그러나 이러한 조성을 가지는 전해액은 Ni-MH 전지 또는 Ni-Cd 전지에 사용되는 수계(aqueous) 전해액에 비하여 이온전도도가 현저히 낮아 고율 충방전시 전지 특성이 저하되는 문제점이 있다.
- [0015] 리튬 이차 전지의 초기 충전시 양극인 리튬 금속 산화물로부터 나온 리튬 이온이 음극인 탄소 전극으로 이동하여 탄소에 인터칼레이션된다. 이때 리튬은 반응성이 강하므로 탄소 전극과 반응하여  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{LiO}$ ,  $\text{LiOH}$  등을 생성시켜 음극의 표면에 피막을 형성한다. 이러한 피막을 SEI(Solid Electrolyte Interface) 필름이라고 한다. 충전 초기에 형성된 SEI 피막은 충방전중 리튬 이온과 탄소 음극 또는 다른 물질과의 반응을 막아준다. 또한 이온 터널(Ion Tunnel)의 역할을 수행하여 리튬 이온만을 통과시킨다. 이 이온 터널은 리튬 이온을 용매화(solvation)시켜 함께 이동하는 분자량이 큰 전해액의 유기 용매들이 탄소 음극에 함께 코인터칼레이션되어 탄소 음극의 구조를 붕괴시키는 것을 막아 주는 역할을 한다. 따라서 일단 SEI 피막이 형성되고 나면, 리튬 이온은 다시 탄소 음극이나 다른 물질과 부반응을 하지 않게 되어 리튬 이온의 양이 가역적으로 유지된다. 즉, 음극의 탄소는 충전 초기에 전해액과 반응하여 음극 표면에 SEI 피막과 같은 패시베이션 층(passivation layer)을 형성하여 전해액이 더 이상 분해되지 않고 안정적인 충방전을 유지할 수 있도록 한다(*J. Power Sources*, 51(1994), 79-104). 이러한 이유로 리튬 이차 전지는 초기의 충전 반응 이후 더 이상의 비가역적인 패시베이션 층의 형성 반응을 나타내지 않고 안정적인 사이클 라이프를 유지할 수 있다.
- [0016] 그러나 SEI 피막 형성 반응중 카보네이트계 유기 용매의 분해로 인하여 전지 내부에 가스가 발생하는 문제점이 있다(*J. Power Sources*, 72(1998), 66-70). 이러한 가스로는 비수성 유기 용매와 음극 활물질의 종류에 따라  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$ ,  $\text{C}_3\text{H}_6$  등이 될 수 있다. 이들 가스를 발생시키는 비수성 유기 용매와 음극과의 반응은 하기와 같다.



생하여 전지의 스웰링(swelling) 현상이 심화되는 등 상기와 같은 레독스 셔틀 첨가제로 전지의 안전성을 개선하는 데에는 한계가 있다. 상기 스웰링 현상은 전지가 특정 방향으로 부풀어오르는 등 특정면의 중심부가 변형되는 현상을 의미한다. 또한 이들 첨가제들은 전지의 고온 특성이나 수명 특성 등 전지의 전기화학적 특성에 나쁜 영향을 주는 문제점이 있다.

**발명이 이루고자 하는 기술적 과제**

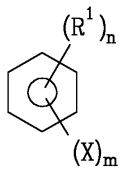
[0024] 본 발명은 상술한 문제점을 해결하기 위한 것으로서, 본 발명의 목적은 전지의 전기화학적 특성, 안전성 및 스웰링 특성을 개선시킬 수 있는 리튬 이차 전지용 전해질을 제공하기 위한 것이다.

[0025] 본 발명의 다른 목적은 전기화학적 특성, 안전성 및 스웰링 특성이 우수한 리튬 이차 전지를 제공하기 위한 것이다.

**발명의 구성 및 작용**

[0026] 상기한 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 비수성 유기용매; 리튬염; 및 비수성 유기용매; 리튬염; 하기 화학식 1의 화합물 및 하기 화학식 2의 이속사졸 화합물의 첨가제를 포함한다:

[0027] [화학식 1]



[0028] (상기 식에서 R<sup>1</sup>은 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 탄소수 1 내지 10의 알콕시기 또는 탄소수 6 내지 10의 아릴기이고, 바람직하게는 메틸, 에틸, 메톡시이고, X는 할로젠이고, m과 n은 1 내지 5의 정수이고 m+n은 6 이하이다.)

[0030] [화학식 2]



[0031] 본 발명은 또한, 상기 전해질을 포함하는 리튬 이차 전지를 제공한다.

[0033] 이하 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.

[0034] 본 발명의 리튬 이차 전지용 전해질은 비수성 유기용매, 리튬염, 및 화학식 1의 화합물 및 화학식 2의 이속사졸 화합물의 첨가제를 포함한다.

[0035] 리튬염은 전지 내에서 리튬 이온의 공급원으로 작용하여 기본적인 리튬 이차 전지의 작동을 가능하게 하며, 카보네이트계 유기 용매는 전지의 전기화학적 반응에 관여하는 이온들이 이동할 수 있는 매질 역할을 한다.

[0036] 상기 리튬염으로는 LiPF<sub>6</sub>, LiBF<sub>4</sub>, LiSbF<sub>6</sub>, LiAsF<sub>6</sub>, LiClO<sub>4</sub>, LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>, Li(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N, LiC<sub>4</sub>F<sub>9</sub>SO<sub>3</sub>, LiAlO<sub>4</sub>, LiAlCl<sub>4</sub>, LiN(C<sub>x</sub>F<sub>2x+1</sub>SO<sub>2</sub>)(C<sub>y</sub>F<sub>2y+1</sub>SO<sub>2</sub>)(여기서, x 및 y는 자연수임), LiCl, 및 LiI로 이루어진 군에서 선택되는 1종 또는 2종 이상을 혼합시켜 사용가능하다.

[0037] 리튬염의 농도는 0.6 내지 2.0M 범위 내에서 사용하는 것이 바람직하며, 0.7 내지 1.6M 범위 내에서 사용하는 것이 더 바람직하다. 리튬염의 농도가 0.6M 미만이면 전해질의 전도도가 낮아져 전해질 성능이 떨어지고, 2.0M을 초과하는 경우에는 전해질의 점도가 증가하여 리튬 이온의 이동성이 감소되고 저온성능도 저하되는 문제점이 있다.

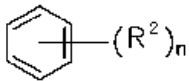
[0038] 비수성 유기용매로는 카보네이트, 에스테르, 에테르 또는 케톤을 사용할 수 있다. 상기 카보네이트로는 디메틸 카보네이트(DMC), 디에틸 카보네이트(DEC), 디프로필 카보네이트(DPC), 메틸프로필 카보네이트(MPC), 에틸프로필 카보네이트(EPC), 메틸에틸 카보네이트(MEC) 에틸렌 카보네이트(EC), 프로필렌 카보네이트(PC), 부틸렌 카보

네이트(BC) 등이 사용될 수 있으며, 상기 에스테르로는 부티로락톤, 데카놀라이드(decanolide), 발레로락톤, 메발로노락톤(mevalonolactone), 카프로락톤(caprolactone), n-메틸 아세테이트, n-에틸 아세테이트, n-프로필 아세테이트 등이 사용될 수 있으며, 상기 에테르로는 디부틸 에테르 등이 사용될 수 있으나 이들에 한정되는 것은 아니다.

[0039] 상기 비수성 유기 용매중 카보네이트계 용매의 경우 환형(cyclic) 카보네이트와 사슬형(chain) 카보네이트를 혼합하여 사용하는 것이 바람직하다. 이 경우 환형 카보네이트와 사슬형 카보네이트는 1:1 내지 1:9의 부피비로 혼합하여 사용하는 것이 바람직하다. 상기 부피비로 혼합되어야 전해질의 성능이 바람직하게 나타난다.

[0040] 또한 본 발명의 전해질은 상기 카보네이트계 용매에 방향족 탄화수소계 유기용매를 더 포함할 수도 있다. 방향족 탄화수소계 유기용매로는 하기 화학식 3의 방향족 탄화수소계 화합물이 사용될 수 있다.

[0041] [화학식 3]



[0042] (상기 식에서 R<sup>2</sup>는 할로젠 또는 탄소수 1 내지 10의 알킬기이고 n은 0 내지 6의 정수이다.)

[0044] 방향족 탄화수소계 유기용매의 구체적인 예로는 벤젠, 플루오로벤젠, 톨루엔, 플루오로톨루엔, 트리플루오로톨루엔, 자일렌 등이 있다. 방향족 탄화수소계 유기용매를 포함하는 전해질에서 카보네이트계 용매/방향족 탄화수소계 용매의 부피비가 1:1 내지 30:1인 것이 바람직하다. 상기 부피비로 혼합되어야 전해질의 성능이 바람직하게 나타난다.

[0045] 본 발명에서 전해질 첨가제로 사용되는 상기 화학식 1의 화합물은 약 4.5V 이상에서 중합이 개시되어 극판 표면을 코팅함으로써 양극과 음극 사이의 저항을 증가시킬 수 있다. 본 발명의 첨가제의 중합에 의한 코팅막은 이온 전도성과 전기전도성을 모두 가지므로 양극과 음극사이에 셉팅(shuntting; soft short) 효과를 가져올 수 있다. 이러한 셉팅 효과에 의하여 약 950mA(1C)의 과충전 전류를 소비하고 전위상승을 억제하여 열폭주 현상을 방지할 수 있다. 또한 약 1900mA(2C)의 더 높은 과충전 전류에 의하여 세퍼레이터의 용융으로 홀이 발생하고 이로 인한 단락이 발생하게 되는데 세퍼레이터의 기공에 형성된 필름은 이러한 현상을 억제한다.

[0046] 기존의 전해질 첨가제가 산화반응시 생성되는 발열로 전지의 온도를 초기에 상승시켜 세퍼레이터를 셋-다운시키는 것임에 비하여 본 발명의 전해질 첨가제는 기존의 첨가제와는 달리 이온전도성/전기전도성을 가지는 중합피막의 형성으로 과전류를 소비하고 전위상승을 억제할 수 있다. 또한 산화시 발열량이 커서 전해질의 온도상승에 매우 효과가 크다.

[0047] 상기 화학식 1의 화합물의 바람직한 예로는 3-플루오로아니솔, 3-클로로아니솔, 3-브로모아니솔 등과 같은 3-할로아니솔, 4-플루오로아니솔, 4-클로로아니솔, 4-브로모아니솔, 2,4-디플루오로아니솔, 3,5-디플루오로아니솔, 3-클로로-5-플루오로아니솔 등이 있으며, 이중 3-할로아니솔이 바람직하게 사용될 수 있다.

[0048] 상기 이속사졸은 초기 충전시 비수성 유기 용매보다 먼저 분해되어 리튬 이온과 반응하여 SEI 피막을 형성함으로써 카보네이트계 유기 용매의 분해를 억제한다. 따라서 초기 충전시 유기 용매의 분해로 인한 가스의 발생을 억제할 수 있으므로 상온 충전시 또는 충전 후 고온 저장시 각형 전지나 리튬 폴리머 전지의 두께가 팽창하는 것을 방지할 수 있다. 또한 비수성 유기 용매중 프로필렌 카보네이트의 경우에는 초기 충전시 음극 활물질과 반응하여 전지의 초기용량과 충방전 효율을 감소시키는 문제점이 있으나, 상기 첨가제를 첨가하면 이러한 문제점을 해결할 수 있다.

[0049] 본 발명에서 상기 화학식 1의 화합물은 0.1 내지 50 중량%로 첨가되고 화학식 2의 화합물은 0.1 내지 10 중량%의 양으로 첨가되는 것이 바람직하다. 상기 화학식 1의 화합물의 첨가량이 0.1 중량% 미만이면 첨가효과가 없으며, 50 중량%를 초과하면 수명특성이 저하되고 전압이 저하되어 바람직하지 않다. 화학식 2의 화합물이 첨가량이 0.1 중량% 미만이면 첨가효과가 없으며, 10 중량%를 초과하면 수명특성이 저하되어 바람직하지 않다. 또한 상기 화학식 1의 화합물과 화학식 2의 화합물은 1:10 내지 10:1의 중량비로 사용되는 것이 바람직하고, 1:1 내지 4:1의 중량비로 사용되는 것이 더 바람직하다. 상기 중량비의 범위로 혼합사용하면 전지의 고율 화성과 안전성 향상에 상승 효과를 나타낸다.

[0050] 본 발명의 리튬 이차 전지의 전해질은 통상 -20~60℃의 온도 범위에서 안정하여 4V의 전압에서도 안정적인 특



성을 유지한다. 본 발명의 전해질은 리튬 이온 전지, 리튬 폴리머 전지 등 모든 리튬 이차 전지에 적용될 수 있다.

[0051] 본 발명에서 리튬 이차 전지의 양극 재료로는 리튬 이온의 가역적인 인터칼레이션/디인터칼레이션 가능한 물질 또는 리튬이온과 가역적으로 리튬-함유 화합물을 형성할 수 있는 화합물이 사용될 수 있다. 리튬 이온의 가역적인 인터칼레이션/디인터칼레이션 가능한 물질의 예로는  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiNiO}_2$ ,  $\text{LiMnO}_2$ ,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , 또는  $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{M}_y\text{O}_2$  ( $0 \leq x \leq 1$ ,  $0 \leq y \leq 1$ ,  $0 \leq x+y \leq 1$ , M은 Al, Sr, Mg, La 등의 금속)와 같은 리튬 금속 산화물 또는 리튬 함유 칼코게나이드 화합물이 있다.

[0052] 리튬 이차 전지의 음극 재료로는 리튬 이온의 가역적인 인터칼레이션/디인터칼레이션 가능한 물질, 리튬 금속, 또는 리튬 합금 등이 사용될 수 있으며, 상기 리튬 이온의 가역적인 인터칼레이션/디인터칼레이션 가능한 물질로는 결정질 또는 비정질의 탄소 또는 탄소 복합체 등이 사용될 수 있다.

[0053] 상기 활물질을 포함하는 슬러리를 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, 본 발명의 비수성 전해질을 주입하여 리튬 이차 전지를 제조한다. 상기 세퍼레이터로는 폴리에틸렌 세퍼레이터, 폴리프로필렌 세퍼레이터, 폴리에틸렌/폴리프로필렌 2층 세퍼레이터, 폴리에틸렌/폴리프로필렌 3층 세퍼레이터 또는 폴리프로필렌/폴리에틸렌/폴리프로필렌 3층 세퍼레이터를 사용할 수 있다.

[0054] 이하 본 발명의 바람직한 실시예 및 비교예를 기재한다. 그러나 하기의 실시예는 본 발명의 바람직한 일 실시예일 뿐 본 발명이 하기의 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0055] 실시예 및 비교예

[0056] (실시예 1)

[0057] 양극 활물질로서  $\text{LiCoO}_2$ , 바인더로서 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF) 및 도전제로서 카본을 92:4:4의 중량비로 혼합한 다음, N-메틸-2-피롤리돈에 분산시켜 양극 슬러리를 제조하였다. 이 슬러리를 두께  $20\mu\text{m}$ 의 알루미늄 호일에 코팅한 후 건조, 압연하여 양극을 제조하였다. 음극 활물질로서 결정성 인조흑연과 바인더로서 PVDF를 92:8의 중량비로 혼합한 다음, N-메틸-2-피롤리돈에 분산시켜 음극 슬러리를 제조하였다. 이 슬러리를 두께  $15\mu\text{m}$ 의 구리 호일에 코팅한 후 건조, 압연하여 음극을 제조하였다. 상기 제조된 전극들을 두께  $25\mu\text{m}$ 의 폴리프로필렌/폴리에틸렌/폴리프로필렌 재질의 세퍼레이터를 사용하여 권취, 압축하여  $8\text{mm} \times 34\text{mm} \times 50\text{mm}$ 인 각형 캔에 넣었다. 또한 에틸렌 카보네이트/메틸에틸 카보네이트/플루오로벤젠/디메틸 카보네이트(EC/MEC/FB/DMC)가 3/5/1/1로 혼합된 비수성 유기 용매에 1M의  $\text{LiPF}_6$ 를 첨가하고, 전해질에 대하여 2.0 중량%의 3-클로로아니솔과 0.5 중량%의 이속사졸을 첨가하여 액상의 전해질 조성물을 제조하였다. 이때 클로로아니솔과 이속사졸의 중량비는 4:1로 하였다. 이 전해질 조성물을 각형 캔의 전해질 주입구로 주입한 후 주입구를 밀봉하여 각형 전지를 제조하였다.

[0058] (실시예 2)

[0059] 에틸렌 카보네이트/메틸에틸 카보네이트/플루오로벤젠/디메틸 카보네이트(EC/MEC/FB/DMC)가 3/5/1/1로 혼합된 비수성 유기 용매에 1M의  $\text{LiPF}_6$ 를 첨가하고, 전해질에 대하여 3 중량%의 3-클로로아니솔과 1 중량%의 이속사졸을 첨가하여 제조한 용액을 전해질로 사용한 것을 제외하고 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 각형의 리튬 이차 전지를 제조하였다. 이때 클로로아니솔과 이속사졸의 중량비는 3:1로 하였다.

[0060] (실시예 3)

[0061] 에틸렌 카보네이트/메틸에틸 카보네이트/플루오로벤젠/디메틸 카보네이트(EC/MEC/FB/DMC)가 3/5/1/1로 혼합된 비수성 유기 용매에 1M의  $\text{LiPF}_6$ 를 첨가하고, 전해질에 대하여 4 중량%의 3-플루오로아니솔과 0.5 중량%의 이속사졸을 첨가하여 제조한 용액을 전해질로 사용한 것을 제외하고 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 각형의 리튬 이차 전지를 제조하였다. 이때 3-플루오로아니솔과 이속사졸의 중량비는 8:1로 하였다.

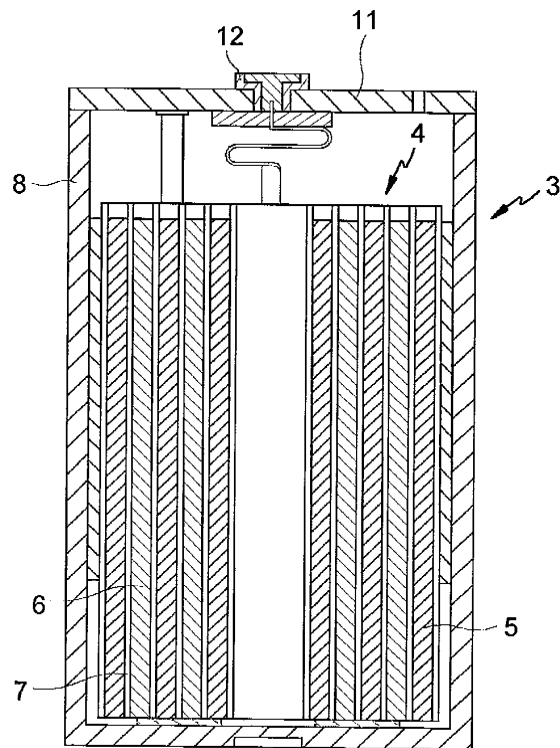
[0062] (비교예 1)

[0063] 에틸렌 카보네이트/메틸에틸 카보네이트/플루오로벤젠/디메틸 카보네이트(EC/MEC/FB/DMC)가 3/5/1/1로 혼합된 비수성 유기 용매에 1M의  $\text{LiPF}_6$ 를 첨가하고 전해질에 대하여 1 중량%의 비닐설폰을 사용한 것을 제외하고 상기

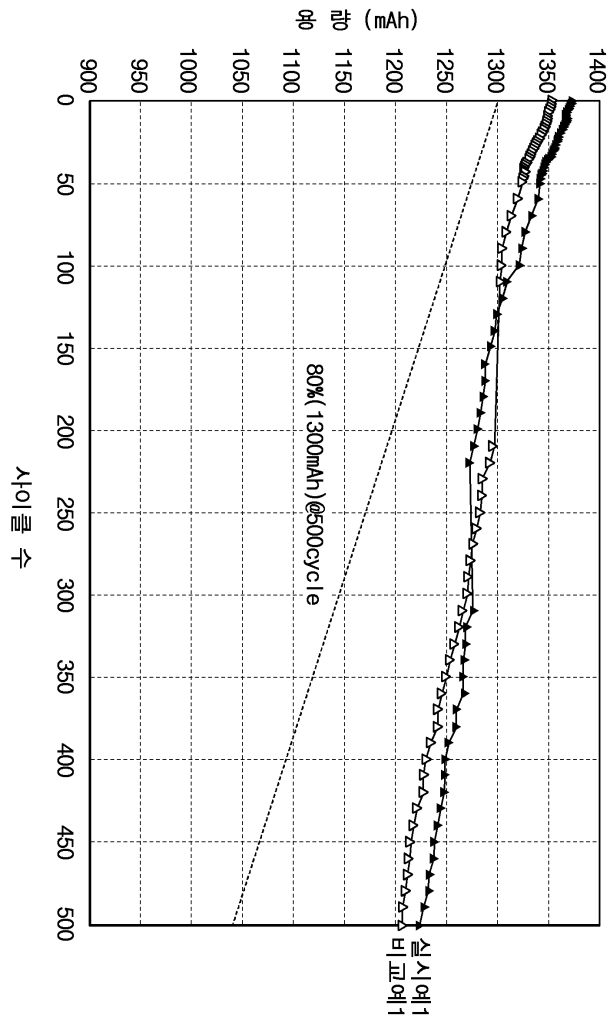


도면

도면1



도면2



도면3

