



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2012년11월30일
(11) 등록번호 10-1206487
(24) 등록일자 2012년11월23일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 10/05 (2010.01) *H01M 4/58* (2010.01)
- (21) 출원번호 10-2007-7019877
- (22) 출원일자(국제) 2006년02월03일
심사청구일자 2011년01월07일
- (85) 번역문제출일자 2007년08월30일
- (65) 공개번호 10-2007-0110502
- (43) 공개일자 2007년11월19일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2006/301830
- (87) 국제공개번호 WO 2006/082912
국제공개일자 2006년08월10일
- (30) 우선권주장
JP-P-2005-00027977 2005년02월03일 일본(JP)
- (56) 선행기술조사문헌
JP2005026203 A
- 전체 청구항 수 : 총 5 항

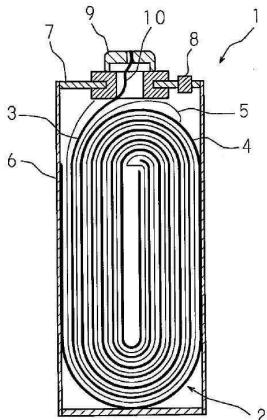
- (73) 특허권자
산요 일렉트릭 컴퍼니 리미티드
일본 오사카 570-8677, 모리구치 시, 케이한 혼도리 2-쵸메, 5-5
가부시키가이샤 지에스 유아사
일本国 교토후 교토시 미나미구 깃쇼인 니시노쇼
이노바바쵸 1
- (72) 벌명자
무라이 테츠야
일본 601-8397 교토, 교토시, 미나미구, 깃쇼인신
덴, 이치노단쵸, 5, 산요 지에스 소프트 에너지 코
포레이션 리미티드
- (74) 대리인
특허법인이지

심사관 : 서상혁

(54) 발명의 명칭 비수 전해질 이차전지

(57) 요 약

본 발명은 리튬 복합 산화물을 함유하는 양극과 리튬을 흡장방출(吸藏放出) 하는 음극 및 전해질을 포함하는 비수 전해질(非水電解質) 이차전지에 있어서, 충방전 사이클 수명 특성의 저하 및 고온 방치시의 전지 누수를 억제하기 위해서, 전해질의 총 질량의 0.1 질량% 이상 2 질량% 이하인 LiFOB, LiBOB로 이루어진 군에서 선택되는 1 또는 복수 종류의 화합물, 또는 전해질의 총 질량의 0.01 질량% 이상 2 질량% 이하의 LiBF₄와 전해질의 총 질량의 0.1 질량% 이상 4 질량% 이하의 방향족 화합물을 전해질에 첨가한다.

대 표 도 - 도1

특허청구의 범위

청구항 1

비수 전해질 이차 전지로서,

조성식 Li_xMO_2 또는 $\text{Li}_y\text{M}_2\text{O}_4$ (단, M은 1 또는 복수 종류의 전이 금속, $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 2$)로 나타내어지는 복합 산화물을 함유하는 양극;

리튬을 흡장방출(吸藏放出) 하는 음극; 및

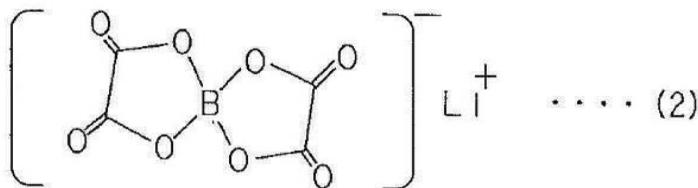
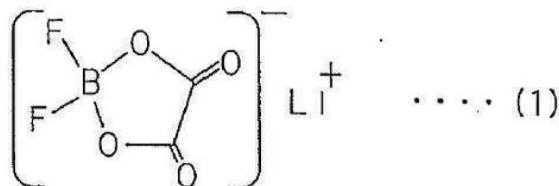
전해질을 포함하고,

여기서 상기 전해질은,

전해질의 총 질량의 0.1 질량% 이상 2 질량% 이하인 화학식(1)로 나타내어지는 화합물 및 화학식(2)로 나타내어지는 화합물로 이루어진 군에서 선택되는 1 또는 복수 종류의 화합물과,

전해질의 총 질량의 0.1 질량% 이상 4 질량% 이하의 비페닐, 시클로헥실 벤젠, 2,4-디플루오로 아니솔, 2-플루오로비페닐, 터셔리아밀 벤젠, 톨루엔, 에틸 벤젠, 4-플루오로디페닐 에테르 및 트리페닐 포스페이트로 이루어진 군에서 선택되는 1 또는 복수 종류의 화합물

을 함유하는 비수 전해질 이차전지.



청구항 2

제1항에 있어서,

상기 전해질은, 전해질의 총 질량의 0.1 질량% 이상 2 질량% 이하인, 비닐렌 카보네이트, 비닐에틸렌 카보네이트, 폐닐에틸렌 카보네이트 및 환형 카르본산 무수물로 이루어진 군에서 선택되는 1 또는 복수 종류의 화합물을 함유하는 비수 전해질 이차전지.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 전해질은 LiBF_4 를 함유하는 비수 전해질 이차전지.

청구항 4

비수 전해질 이차전지로서,

조성식 Li_xMO_2 또는 $\text{Li}_y\text{M}_2\text{O}_4$ (단, M은 1 또는 복수 종류의 전이 금속, $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 2$)로 나타내어지는 복합 산화물을 함유하는 양극;

리튬을 흡장방출 하는 음극; 및

전해질을 포함하고,

여기서 전기 전해질은,

전해질의 총 질량의 0.01 질량% 이상 2 질량% 이하의 LiBF₄와,

전해질의 총 질량의 0.1 질량% 이상 4 질량% 이하의 비페닐, 2,4-디플루오로 아니솔, 2-플루오로 비페닐, 틀루엔, 에틸 벤젠, 4-플루오로디페닐 에테르 및 트리페닐 포스페이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 1 또는 복수 종류의 화합물

을 함유하는 비수 전해질 이차전지.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 전해질은, 전해질의 총 질량의 0.1 질량% 이상 2 질량% 이하인, 비닐렌 카보네이트, 비닐에틸렌 카보네이트, 폐닐에틸렌 카보네이트 및 환형 카르본산 무수물로 이루어진 군에서 선택되는 1 또는 복수 종류의 화합물을 함유하는 비수 전해질 이차전지.

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

명세서

기술 분야

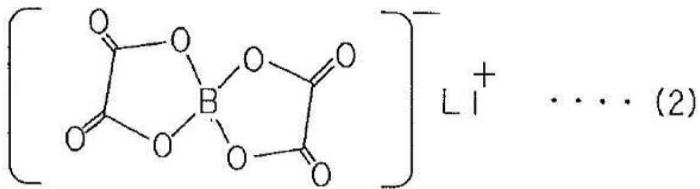
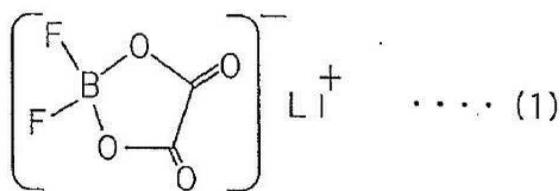
[0001]

본 발명은 리튬 복합 산화물을 함유하는 양극과 리튬을 흡장방출(吸藏放出) 하는 음극과 전해질을 가지는 비수 전해질 이차전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002]

리튬 이온 전지의 전해질염으로서 일반적으로 LiPF₆이 사용되고 있다. 또한, 다른 전해질염으로서 LiBF₄도 사용되고 있으며, LiPF₆에 LiBF₄를 혼합하여 사용하기도 한다(예를 들면, 특히 문헌 1 참조). LiPF₆ 및 LiBF₄를 혼합하여 사용한 경우, 전기 화학적 안정성이 높고, 넓은 온도 범위에서 높은 전기 전도율을 나타내는 것으로 알려져 있다. 또한, 봉소를 포함하는 리튬염으로서 화학식(1)로 나타내어지는 LiFOB 또는 화학식(2)로 나타내어지는 LiBOB 등도 제안되고 있다.



[0003]

[0004]

[특허 문현 1] 일본특허공개 2004-103433호 공보

발명의 상세한 설명

[0005]

[발명이 해결하고자 하는 과제]

[0006]

그러나, LiPF₆에 LiBF₄를 혼합하여 사용한 경우, 극히 적은 혼합량일지라도, 고온 방치시 전지가 크게 팽창하는 문제 및 충방전 사이클에 따르는 출력 특성 (충방전 사이클 수명 특성)이 크게 저하된다는 문제가 발생한다. 특히 충방전 사이클 수명 특성의 저하는 큰 문제점이다. 또한, LiFOB 또는 LiBOB를 LiPF₆과 혼합하여 사용한 경우에도 LiBF₄와 마찬가지로 상술한 문제가 발생한다.

[0007]

본 발명은 이러한 사정을 감안하여 이루어진 것으로, 전해질 총 질량의 0.1 질량% 이상 2 질량% 이하인 화학식 (1)로 표시되는 화합물(LiFOB) 및 화학식(2)로 표시되는 화합물(LiBOB)로 이루어진 군으로부터 선택되는 1 또는 복수 종류의 화합물과, 전해질 총 질량의 0.1 질량% 이상 4 질량% 이하의 방향족 화합물을 함유함으로써, 충방전 사이클 수명 특성의 저하 및 고온 방치시의 전지 팽창을 억제할 수 있는 비수 전해질 이차전지를 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0008]

또한 본 발명은, 비페닐, 시클로헥실 벤젠, 2, 4-디플루오로 아니솔, 2-플루오로 비페닐, tert-아밀 벤젠, 톨루엔, 에틸 벤젠, 4-플루오로디페닐 에테르 및 트리페닐 포스페이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 1 또는 복수 종류의 방향족 화합물을 전해질에 첨가함으로써, 비수 전해질 이차전지에 문제를 일으키지 않고, 충방전 사이클 수명 특성의 저하 및 고온 방치시의 전지 팽창을 억제할 수 있는 비수 전해질 이차전지를 제공하는 것을 다른 목적으로 한다.

[0009]

또한 본 발명은, 전해질 총 질량의 0.1 질량% 이상 2 질량% 이하인, 비닐렌 카보네이트, 비닐에틸렌 카보네이트, 페닐에틸렌 카보네이트 및 환형 카르본산 무수물로 이루어진 군으로부터 선택되는 1 또는 복수 종류의 화합물을 함유함으로써, 초기의 전지두께를 작게 할 수 있는 비수 전해질 이차전지를 제공하는 것을 다른 목적으로 한다.

[0010]

또한 본 발명은, LiBF₄를 함유함으로써 전해질의 전기 화학적 안정성이 높고, 전지 성능이 향상된 비수 전해질 이차전지를 제공하는 것을 다른 목적으로 한다.

[0011]

또한 본 발명은, 전해질 총 질량의 0.01 질량% 이상 2 질량% 이하의 LiBF₄와, 전해질 총 질량의 0.1 질량% 이상 4 질량% 이하의 비페닐, 2, 4-디플루오로 아니솔, 2-플루오로 비페닐, 톨루엔, 에틸벤젠, 4-플루오로 디페닐 에테르, 트리페닐 포스페이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 1 또는 복수 종류의 화합물을 함유함으로써, 충방전 사이클 수명 특성의 저하 및 고온 방치시의 전지 팽창을 억제할 수 있는 비수 전해질 이차전지를 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0012]

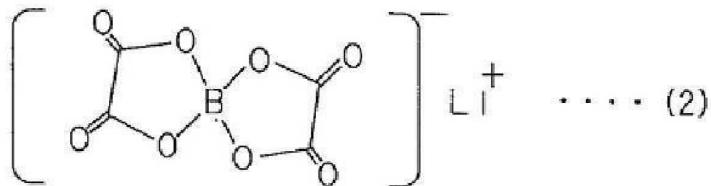
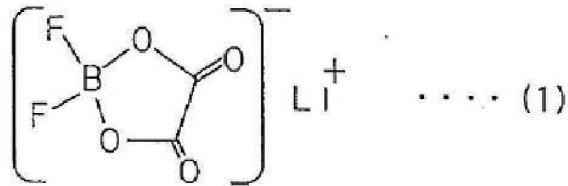
또한 본 발명은, 전해질 총 질량의 0.1 질량% 이상 2 질량% 이하인, 비닐렌 카보네이트, 비닐에틸렌 카보네이트, 페닐에틸렌 카보네이트 및 환형 카르본산 무수물로 이루어진 군으로부터 선택되는 1 또는 복수 종

류의 화합물을 함유함으로써, 초기의 전지두께를 작게 할 수 있는 비수 전해질 이차전지를 제공하는 것을 다른 목적으로 한다.

[0013] 또한 본 발명은, 전해질 총 질량의 0.01 질량% 이상 2 질량% 이하의 LiBF₄와, 전해질 총 질량의 0.1 질량% 이상 4 질량% 이하의 방향족 화합물과 전해질 총 질량의 0.1 질량% 이상 2 질량% 이하인, 비닐에틸렌 카보네이트, 폐닐에틸렌 카보네이트, 및 환형 카르본산 무수물로 이루어진 군으로부터 선택되는 1 또는 복수 종류의 화합물을 함유함으로써 충방전 사이클 수명 특성의 저하, 및 고온 방치시의 전지 팽창을 억제할 수 있으며, 초기 전지 두께를 작게 할 수 있는 비수 전해질 이차전지를 제공하는 것을 다른 목적으로 한다.

[0014] [과제를 해결하기 위한 수단]

[0015] 본 발명의 제 1 측면에 따르는 비수 전해질 이차전지는, 조성식 Li_xMO₂ 또는 Li_yM₂O₄ (단, M은 1 또는 복수 종류의 전이 금속, 0≤x≤1, 0≤y≤2)로 나타내어지는 복합 산화물을 함유하는 양극과, 리튬을 흡장방출하는 음극 및 전해질을 가지는 비수 전해질 이차전지에 있어서, 전기 전해질은 전해질 총 질량의 0.1 질량% 이상 2 질량% 이하인 화학식(1)로 표시되는 화합물 및 화학식(2)로 표시되는 화합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 1 혹은 복수 종류의 화합물과, 전해질 총 질량의 0.1질량% 이상 4 질량% 이하의 방향족 화합물을 함유하는 것을 특징으로 한다.



[0016]

[0017] 본 발명의 제2 측면에 따르는 비수 전해질 이차전지는, 제1 측면에 있어서의 상기 방향족 화합물이 비페닐, 시클로헥실 벤젠, 2,4-디플루오로 아니솔, 2- 플루오로 비페닐, tert-아밀 벤젠, 톨루엔, 에틸 벤젠, 4-플루오로디페닐 에테르 및 트리페닐 포스페이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 1 또는 복수 종류의 화합물 인 것을 특징으로 한다.

[0018] 본 발명의 제3 측면에 따르는 비수 전해질 이차전지는, 제 1측면 또는 제 2 측면에 있어서의 상기 전해질이, 전해질 총 질량의 0.1 질량% 이상 2 질량% 이하인, 비닐렌 카보네이트, 비닐에틸렌 카보네이트, 폐닐에틸렌 카보네이트 및 환형 카르본산 무수물로 이루어진 군으로부터 선택되는 1 또는 복수 종류의 화합물을 함유하는 것을 특징으로 한다.

[0019] 본 발명의 제4 측면에 따르는 비수 전해질 이차전지는, 제1 측면 내지 제 3 측면의 어느 측면에 있어서의 전기 전해질이 LiBF₄를 함유하는 것을 특징으로 한다.

[0020] 본 발명의 제5 측면에 따르는 비수 전해질 이차전지는, 조성식 Li_xMO₂ 또는 Li_yM₂O₄ (단, M은 1 또는 복수 종류의 전이 금속, 0≤x≤1, 0≤y≤2)로 나타내어지는 복합 산화물을 함유하는 양극과, 리튬을 흡장방출 하는 음극 및 전해질을 가지는 비수 전해질 이차전지에 있어서, 전기 전해질은 전해질 총 질량의 0.01 질량% 이상 2 질량% 이하의 LiBF₄와, 전해질 총 질량의 0.1 질량% 이상 4 질량% 이하의 비페닐, 2,4-디플루오로 아니솔, 2-플루오로 비페닐, 톨루엔, 에틸 벤젠, 4-플루오로 디페닐 에테르 및 트리 페닐 포스페이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 1 또는 복수 종류의 화합물을 함유하는 것을 특징으로 한다.

[0021] 본 발명의 제6 측면에 따르는 비수 전해질 이차전지는, 제 5측면에 있어서 전기 전해질이, 전해질 총 질량의

0.1 질량% 이상 2 질량% 이하인, 비닐렌 카보네이트, 비닐에틸렌 카보네이트, 폐닐에틸렌 카보네이트 및 환형 카르본산 무수물로 이루어진 군으로부터 선택되는 1 또는 복수 종류의 화합물을 함유하는 것을 특징으로 한다.

[0022] 본 발명의 제7 측면에 따르는 비수 전해질 이차전지는, 조성식 Li_xMO_2 또는 $\text{Li}_y\text{M}_2\text{O}_4$ (단, M은 1 또는 복수 종류의 전이 금속, $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 2$)로 나타내어지는 복합 산화물을 함유하는 양극과, 리튬을 흡장방출하는 음극 및 전해질을 가지는 비수 전해질 이차전지에 있어서, 전기 전해질은, 전해질 총 질량의 0.01 질량% 이상 2 질량% 이하의 LiBF_4 와, 전해질 총 질량의 0.1 질량% 이상 4 질량% 이하의 방향족 화합물, 및 전해질 총 질량의 0.1 질량% 이상 2 질량% 이하인 비닐에틸렌 카보네이트, 폐닐에틸렌 카보네이트 및 환형 카르본산 무수물로 이루어진 군으로부터 선택되는 1 또는 복수 종류의 화합물을 함유하는 것을 특징으로 한다.

[0023] 제1 측면에 있어서는, 전해질 총 질량의 0.1 질량% 이상 2 질량% 이하인 식 (1)로 나타내어지는 화합물(LiFOB), 및 식(2)로 나타내어지는 화합물(LiBOB)로 이루 어진 군으로부터 선택되는 1 또는 복수 종류의 화합물과, 전해질 총 질량의 0.1 질량% 이상 4질량% 이하의 방향족 화합물을 전해질에 함유하기 때문에, LiFOB 또는 LiBOB의 산화분해에 의한 양음극의 열화(劣化)를 억제하고, 충방전 사이클 수명 특성의 저하를 억제할 수 있다. 또한, LiFOB 또는 LiBOB의 산화분해에 의한 가스의 발생을 억제하고, 고온 방치시의 전지 팽창을 억제할 수 있다.

[0024] LiFOB 또는 LiBOB를 전해질에 첨가한 경우, 상기 염이 산화분해하여 양극 활물질 표면에 리튬 이온 이동 저항이 높은 피막을 형성하기 때문에, 양극의 분극이 커진다. 또한, 상기 염이 산화분해할 때에, LiFOB 또는 LiBOB는 수산(蘇酸) 및 HF를 발생하기 때문에, 양극 활물질이 용해하여 실활(失活)된다. 그리고, 양극 활물질로부터 용출된 금속 이온이 음극에서 환원되어 음극상에 고저항의 피막을 형성함으로써, 음극에서의 전해질의 분해가 촉진되어 전해질의 고갈이 진행된다. 이러한 상기 염의 산화분해에 의한 양음극의 열화에 의해 충방전 사이클 수명 특성이 저하된다는 문제가 발생하나, 방향족 화합물은, LiFOB 및 LiBOB보다 산화 전위가 낮기 때문에, 상기 염의 산화 방지제로서 작용하여, 상기 염의 산화분해에 의한 양음극의 열화를 억제할 수 있으며, 충방전 사이클 수명 특성의 저하가 억제된다.

[0025] 또한, LiFOB 또는 LiBOB를 전해질에 첨가한 경우, 양극상에서 LiFOB 또는 LiBOB가 산화되면, 수산 및 HF가 생성되고, 수산이 재차 산화되어 이산화탄소를 발생한다. 이러한 양극상에서의 가스 발생 반응에 의해, 고온 방치시의 전지가 크게 팽창하는 문제가 발생하나, 방향족 화합물은 LiFOB 및 LiBOB보다 산화 전위가 낮기 때문에, 상기 염의 산화 방지제로서 작용하여 상기 염의 산화분해에 의한 가스의 발생을 억제할 수 있고 고온 방치시의 전지 팽창이 억제된다.

[0026] 게다가 방향족 화합물이 단독으로 형성하는 음극 피막은 불안정하지만, LiFOB 또는 LiBOB와 혼합해 사용한 경우, LiFOB 또는 LiBOB와 방향족 화합물이 공존하여 안정된 음극 피막이 형성되기 때문에, LiFOB 또는 LiBOB와 방향족 화합물의 양쪽 모두를 전해질에 첨가한 경우, 한쪽만을 첨가한 경우보다 충방전 사이클 수명 특성이 향상된다.

[0027] LiFOB 및 LiBOB의 적어도 하나를, 전해질 총 질량의 2 질량%보다 많이 첨가한 경우, 전해액중의 과잉의 LiFOB, LiBOB가 양극과 반응하여 충방전 사이클 수명 특성의 저하, 및 고온 방치시의 전지 팽창이 일어나기 쉬워지므로, 첨가량은 2 질량% 이하로 한다. 또한, LiFOB, LiBOB의 첨가량이 전해질 총질량의 0.1 질량%보다 적으면, LiFOB, LiBOB의 첨가에 의한 효과를 얻기 어려우므로, LiFOB, LiBOB 첨가량은 0.1 질량% 이상으로 한다.

[0028] LiFOB, LiBOB의 첨가량을 늘렸을 경우, LiFOB, LiBOB와 양극과의 반응을 억제하기 위해서, 방향족 화합물의 첨가량도 늘릴 필요가 있다. 그러나, 방향족 화합물의 첨가량이 전해질 총질량의 4 질량%보다 많으면, 과잉 방향족 화합물이 양극상에서 산화될 때에 중합물을 생성하여 세페레이터의 막힘을 유발하기 때문에 충방전 사이클 수명 특성 등의 충방전 특성이 저하되고, 또한, 고온 방치시에 수소를 발생하여 전지 팽창을 일으키기 때문에, 방향족 화합물의 첨가량은 4 질량% 이하로 한다. 또, 방향족 화합물의 첨가량이 전해질 총 질량의 0.1 질량%보다 적으면, 방향족 화합물의 첨가에 의한 효과를 얻기 어려우므로, 방향족 화합물의 첨가량은 0.1 질량% 이상으로 한다.

[0029] 제2 측면에 있어서는, 비페닐, 시클로헥실 벤젠, 2-, 4-디플루오로 아니솔, 2-플루오로비페닐, tert-아밀 벤젠, 틀루엔, 에틸 벤젠, 4-플루오로 디페닐 에테르, 및 트리페닐 포스페이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 1 또는 복수 종류의 방향족 화합물을 전해질에 첨가하기 때문에, 비수 전해질 이차전지에 문제를 일으키지 않으며, 충방전 사이클 수명 특성의 저하, 및 고온 방치시의 전지 팽창을 억제할 수 있다. 또한, 트리페닐 포스페이트를 첨가한 경우는 다른 화합물을 첨가한 경우보다 고온 방치시의 전지 팽창을 양호하게 억제할 수 있다.

- [0030] 제3 측면에 있어서는, 전해질 총 질량의 0.1 질량% 이상 2 질량% 이하인 비닐렌 카보네이트, 비닐에틸렌 카보네이트, 폐닐에틸렌 카보네이트, 및 환형 카르본산 무수물로 이루어진 군으로부터 선택되는 1 또는 복수 종류의 화합물을 전해질에 함유하기 때문에, 초기 충전시에 발생하는 수소 가스가 억제되어 초기의 전지 두께를 작게 할 수 있다. 첨가량을 2 질량%보다 크게 하면, 음극의 피막 저항이 높아져 음극상에 불가역(不可逆)의 금속 리튬이 석출되고, 초기 용량이 저하되기 때문에 첨가량은 2 질량% 이하로 한다. 또, 첨가량이 0.1 질량%보다 적으면, 첨가에 의한 효과를 얻기 어려우므로 첨가량은 0.1 질량% 이상으로 한다.
- [0031] 제4 측면에 있어서는, LiBF₄를 전해질에 함유하기 때문에, 전해질의 전기 화학적 안정성이 높고, 넓은 온도 범위에서 높은 전기 전도율을 나타내어 전지의 성능을 향상시킬 수 있다.
- [0032] 제5 측면에 있어서는, 전해질 총 질량의 0.01 질량% 이상 2 질량% 이하인 LiBF₄와, 전해질 총 질량의 0.1 질량% 이상 4 질량% 이하인 비페닐, 2,4-디플루오로아니솔, 2-플루오로비페닐, 톨루엔, 에틸 벤젠, 4-플루오로디페닐 에테르 및 트리 폐닐 포스페이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 1 또는 복수 종류의 방향족 화합 물(이하, 비페닐 등의 화합물이라 함)을 함유하기 때문에, LiBF₄의 산화분해에 의한 양음극의 열화를 억제하고 충방전 사이클 수명 특성의 저하를 억제할 수 있다. 또한 LiBF₄,의 산화분해에 의한 가스 발생을 억제하여 고온 방치시의 전지 팽창을 억제 할 수 있다
- [0033] LiBF₄를 전해질에 첨가한 경우, 상기 염이 산화분해 하여 양극 활물질의 표면에 리튬 이온 이동 저항이 높은 피막을 형성하기 때문에 양극의 분극이 커진다. 또한 상기 염이 산화분해 할 때 HF를 생성하기 때문에 양극 활물질이 용해하여 실활 된다. 그리고, 양극 활물질로부터 용출된 금속 이온이 음극에서 환원되어, 음극상에 고저항의 피막을 형성함으로써 음극에서의 전해질의 분해가 촉진되어 전해질의 고갈이 진행된다. 이러한 상기 염의 산화분해에 의한 양음극의 열화에 의해 충방전 사이클 수명 특성이 저하된다는 문제가 발생하나, 비페닐 등의 화합물은 LiBF₄보다 산화전위가 낮기 때문에 상기 염의 산화방지제로서 작용하여 상기 염의 산화분해에 의한 양음극의 열화를 억제할 수 있으며, 충방전 사이클 수명 특성의 저하가 억제된다.
- [0034] 또한, 양극상에서 LiBF₄가 산화된 경우에는 HF 및 기체인 BF₃가 발생한다. 그리고 BF₃는 매우 강력한 루이스 산이기 때문에 전해질에 포함되는 카보네이트류와 반응하여 이산화탄소, 알칸, 알켄 등을 발생시킨다. 이러한 양극상에서의 가스 발생 반응에 의해 고온 방치시의 전지가 크게 팽창한다는 문제가 발생하나, 비페닐 등의 화합물은 LiBF₄보다 산화전위가 낮기 때문에 상기 염의 산화방지제로서 작용하여, 상기 염의 산화분해에 의한 가스 발생을 억제할 수 있으며 고온 방치시의 전지 팽창이 억제된다.
- [0035] 또한, 트리페닐 포스페이트가 단독으로 형성되는 음극 피막은 불안정하나, LiBF₄와 혼합하여 사용한 경우, 안정된 음극피막이 형성되기 때문에 LiBF₄와 비페닐 등의 화합물을 둘 다 전해질에 첨가한 경우, 한쪽만을 첨가한 경우보다 충방전 사이클 수명 특성이 향상된다.
- [0036] LiBF₄를 전해질 총 질량의 2 질량%보다 많이 첨가하면, 전해질중의 과잉 LiBF₄가 양극과 반응하여 충방전 사이클 수명 특성의 저하, 및 고온 방치시 전지 팽창이 쉽게 일어나므로 첨가량은 2 질량% 이하로 한다. 또한, LiBF₄의 첨가량이 전해질 총 질량의 0.01 질량% 보다 적으면, LiBF₄에 의한 효과를 얻기 어려우므로 LiBF₄의 첨가량은 0.01 질량% 이상으로 한다.
- [0037] LiBF₄를 증가시키면, LiBF₄와 양극의 반응을 억제하기 때문에 비페닐 등의 화합물의 첨가량도 증가시킬 필요가 있다. 그러나 비페닐 등의 화합물의 첨가량이 전해질 총 질량의 4 질량%보다 많으면, 과잉의 비페닐 등의 화합물이 양극상에서 산화될 때 중합물을 형성하여 세퍼레이터를 막을 수 있기 때문에, 충방전 사이클 수명 특성 등의 충방전 특성이 저하되고, 또한, 고온 방치시 수소를 발생하여 전지 팽창을 일으키기 때문에, 비페닐 등의 화합물의 첨가량은 4 질량% 이하로 한다. 또한, 비페닐 등의 화합물의 첨가량이 전해질 총 질량의 0.1 질량%보다 적으면, 비페닐 등의 화합물 첨가에 의한 효과를 얻기 어려우므로 비페닐 등의 화합물의 첨가량은 0.1 질량% 이상으로 한다.
- [0038] 제6 측면에 있어서는, 전해질 총 질량의 0.1 질량% 이상 2 질량% 이하인 비닐렌 카보네이트, 비닐에틸렌 카보네이트, 폐닐에틸렌 카보네이트, 및 환형 카르본산 무수물로 이루어진 군으로부터 선택되는 1 또는 복수 종류의 화합물을 전해질에 함유하기 때문에, 초기 충전시에 발생하는 수소 가스가 억제되어 초기의 전지두께를 작게 할 수 있다. 첨가량을 2 질량%보다 크게 하면, 음극의 피막 저항이 높아져, 음극상에 불가역의 금속 리튬이 석출되

고, 초기 용량이 저하되므로 첨가량은 2 질량% 이하로 한다. 또, 첨가량이 0.1 질량%보다 적으면, 첨가에 의한 효과를 얻기 어려우므로 첨가량은 0.1 질량% 이상으로 한다.

[0039] 제7 측면에 있어서는, 전해질 총 질량의 0.01 질량% 이상 2 질량% 이하인 LiBF₄와, 전해질 총 질량의 0.1 질량% 이상 4 질량% 이하의 방향족 화합물, 및 전해 질 총 질량의 0.1 질량% 이상 2 질량% 이하의 비닐에틸렌 카보네이트, 폐닐에틸렌 카보네이트 및 환형 카르본산 무수물로 이루어진 군으로부터 선택되는 1 또는 복수 종류의 화합물을 함유하기 때문에, 상술한 제 5 측면, 제6 측면과 마찬가지로 LiBF₄의 산화분해에 의한 양음극의 열화를 억제하여 충방전 사이클 수명 특성의 저하를 억제할 수 있다. 또한 LiBF₄의 산화분해에 의한 가스 발생을 억제하여 고온 방치시 전지 팽창을 억제할 수 있다.

[발명의 효과]

[0041] 제1 측면에 의하면, 충방전 사이클 수명 특성의 저하 및 고온 방치시 전지 팽창을 억제할 수 있다.

[0042] 제2 측면에 의하면, 비수전해질 2차 전지에 문제를 발생시키지 않으면서 충방전 사이클 수명 특성의 저하 및 고온 방치시 전지 팽창을 억제할 수 있다.

[0043] 제3 측면에 의하면, 초기 전지두께를 작게 할 수 있다.

[0044] 제4 측면에 의하면, 전해질의 전기화학적 안정성을 높일 수 있다.

[0045] 제5 측면에 의하면, 충방전 사이클 수명 특성의 저하 및 고온 방치시 전지 팽창을 억제할 수 있다.

[0046] 제6 측면에 의하면, 초기 전지두께를 작게 할 수 있다.

[0047] 제7 측면에 의하면, 충방전 사이클 수명 특성의 저하 및 고온 방치시의 전지 팽창을 억제할 수 있으며, 초기 전지두께를 작게 할 수 있다.

실시예

[0078] 이하, 본 발명을 바람직한 실시예를 들어 설명하기로 하여, 본 실시예에 의해 본 발명을 한정하는 것은 아니며, 그 주지를 변경하지 않는 범위에서 적당히 변경하여 실시할 수 있다.

[0079] <실시예 1>

[0080] 도 1은 본 발명에 따른 비수 전해질 이차전지의 구성 예를 나타내는 단면도이다. 도 1을 참조하면, 직사각형의 비수 전해질(1, 이하, 전지라고 한다), 전극 군(2), 음극(3), 양극(4), 세퍼레이터(5), 전지 케이스(6), 전지 캡(7), 안전밸브(8), 음극 단자(9), 음극 리드(0)가 도시되어 있다. 전극 군(2)은, 음극(3)과 양극(4)을 세퍼레이터(5)를 개재하여 편평하게 감아 돌린 것이다. 전극 군(2) 및 전해액(전해질)은 전지 케이스(6)에 수납되고, 전지 케이스(6)의 개구부는 안전밸브(8)이 설치된 전지캡(7)을 레이저 용접함으로써 밀폐된다. 음극 단자(9)는 음극 리드(10)를 통하여 음극(3)과 접속되고, 양극(4)은 전지 케이스(6)의 내면과 접속되어 있다.

[0081] 양극(4)은, 활물질로서 LiCoO₂ 90 중량%, 도전조제로서 아세틸렌 블랙 5 중량% 및 결착제로서 폴리불화 비닐리덴 5 중량%를 혼합하여 양극 합체로 하여, N-메틸-2-페롤리돈에 분산시킴으로써 페이스트를 조제하고, 조제한 페이스트를 두께 20 μm의 알루미늄 접전체에 균일하게 도포하여, 건조시킨 후, 롤 프레스로 압축 성형하여 제작하였다.

[0082] 음극(3)은, 음극 활물질로서 흑연 95 중량%, 결착제로서 카르복시메틸 셀룰로오스 3 중량% 및 스틸렌 부타디엔 고무 2 중량%를 혼합하여 종류수를 적당히 가해 분산시켜 슬러리를 조제하고, 조제한 슬러리를 두께 15 μm의 동접전체에 균일하게 도포?건조시켜, 100 °C에서 5시간 건조시킨 후, 결착제 및 활물질로 이루어진 음극 활물 질층의 밀도가 1.40 g/cm³가 되도록, 롤 프레스로 압축 성형함으로써 제작 하였다.

[0083] 세퍼레이터로는, 두께 20 μm의 미다공성 폴리에틸렌 필름을 사용하였다. 전해액(전해질)으로는, 에틸렌 카보네이트(EC)와 에틸 메틸 카보네이트(EMC)의 체적비 3:7의 혼합 용매에, LiPF₆를 1.1 mol/L 용해시키고, 여기에 전해액의 총 질량에 대해서 LiBF₄를 0.01 질량%, 및 비페닐(BP)을 0.1 질량% 첨가한 것을 사용하였다. 그리고

전지의 설계 용량은 600 mAh 이다.

[0084] <실시예 2>

전해액에 첨가하는 BP를 0.5 질량%로 하고, 그 이외는 실시예 1과 동일한 전지를 제작하였다.

[0086] <실시예 3>

전해액에 첨가하는 BP를 4 질량%로 하고, 그 이외는 실시예 1과 동일한 전지를 제작하였다.

[0088] <실시예 4>

전해액에 첨가하는 LiBF_4 를 0.05 질량%, BP를 0.5 질량%로 하고, 그 이외는 실시예 1과 동일한 전지를 제작하였다.

[0090] <실시예 5>

전해액에 첨가하는 LiBF_4 를 0.1 질량%, BP를 0.2 질량%로 하고, 그 이외는 실시예 1과 동일한 전지를 제작하였다.

[0092] <실시예 6>

전해액에 첨가하는 LiBF_4 를 0.1 질량%, BP를 0.5 질량%로 하고, 그 이외는 실시예 1과 동일한 전지를 제작하였다.

[0094] <실시예 7>

전해액에 첨가하는 LiBF_4 를 0.1 질량%, BP를 1 질량%로 하고, 그 이외는 실시예 1과 동일한 전지를 제작하였다.

[0096] <실시예 8>

전해액에 첨가하는 LiBF_4 를 0.2 질량%, BP를 0.1 질량%로 하고, 그 이외는 실시예 1과 동일한 전지를 제작하였다.

[0098] <실시예 9>

전해액에 첨가하는 LiBF_4 를 0.2 질량%, BP를 0.2 질량%로 하고, 그 이외는 실시예 1과 동일한 전지를 제작하였다.

[0100] <실시예 10>

전해액에 첨가하는 LiBF_4 를 0.2 질량%, BP를 0.5 질량%로 하고, 그 이외는 실시예 1과 동일한 전지를 제작하였다.

[0102] <실시예 11>

전해액에 첨가하는 LiBF_4 를 0.2 질량%, BP를 1 질량%로 하고, 그 이외는 실시예 1과 동일한 전지를 제작하였다.

[0104] <실시예 12>

전해액에 첨가하는 LiBF_4 를 0.2 질량%, BP를 2 질량%로 하고, 그 이외는 실시예 1과 동일한 전지를 제작하였다.

[0106] <실시예 13>

전해액에 첨가하는 LiBF_4 를 0.2 질량%, BP를 4 질량%로 하고, 그 이외는 실시예 1과 동일한 전지를 제작하였다.

[0108] <실시예 14>

전해액에 첨가하는 LiBF_4 를 0.5 질량%, BP를 0.2 질량%로 하고, 그 이외는 실시예 1과 동일한 전지를 제작하였다.

[0110] <실시예 15>

전해액에 첨가하는 LiBF_4 를 0.5 질량%, BP를 0.5 질량%로 하고, 그 이외는 실시예 1과 동일한 전지를 제작하였

다.

[0112] <실시예 16>

[0113] 전해액에 첨가하는 LiBF₄를 0.5 질량%, BP를 1 질량%로 하고, 그 이외는 실시예 1과 동일한 전지를 제작하였다.

[0114] <실시예 17>

[0115] 전해액에 첨가하는 LiBF₄를 2 질량%, BP를 0.1 질량%로 하고, 그 이외는 실시예 1과 동일한 전지를 제작하였다.

[0116] <실시예 18>

[0117] 전해액에 첨가하는 LiBF₄를 2 질량%, BP를 0.5 질량%로 하고, 그 이외는 실시예 1과 동일한 전지를 제작하였다.

[0118] <실시예 19>

[0119] 전해액에 첨가하는 LiBF₄를 2 질량%, BP를 4 질량%로 하고, 그 이외는 실시예 1과 동일한 전지를 제작하였다.

[0120] <실시예 20>

[0121] 전해액의 총 질량에 대하여, 0.1 질량%의 비닐렌 카보네이트(VC)를 더 첨가하고, 그 이외는 실시예 10과 동일한 전지를 제작하였다.

[0122] <실시예 21>

[0123] 전해액의 총 질량에 대하여, 0.5 질량%의 VC를 더 첨가하고, 그 이외는 실시예 10과 동일한 전지를 제작하였다.

[0124] <실시예 22>

[0125] 전해액의 총 질량에 대하여, 1.0 질량%의 VC를 더 첨가하고, 그 이외는 실시예 10과 동일한 전지를 제작하였다.

[0126] <실시예 23>

[0127] 전해액의 총 질량에 대하여, 1.5 질량%의 VC를 더 첨가하고, 그 이외는 실시예 10과 동일한 전지를 제작하였다.

[0128] <실시예 24>

[0129] 전해액의 총 질량에 대하여, 2.0 질량%의 VC를 더 첨가하고, 그 이외는 실시예 10과 동일한 전지를 제작하였다.

[0130] <실시예 25>

[0131] 전해액의 총 질량에 대하여, 1.0 질량%의 비닐 에틸렌 카보네이트(VEC)를 더 첨가하고, 그 이외는 실시예 10과 동일한 전지를 제작하였다.

[0132] <실시예 26>

[0133] 전해액의 총 질량에 대하여, 0.5 질량%의 VC 및 0.5 질량%의 VEC를 더 첨가하고, 그 이외는 실시예 10과 동일한 전지를 제작하였다.

[0134] <실시예 27>

[0135] 전해액의 총 질량에 대하여, 1.0 질량%의 폐닐 에틸렌 카보네이트(PhEC)를 더 첨가하고, 그 이외는 실시예 10과 동일한 전지를 제작하였다.

[0136] <실시예 28>

[0137] 전해액의 총 질량에 대하여, 1.0 질량%의 무수 호박산을 더 첨가하고, 그 이외는 실시예 10과 동일한 전지를 제작하였다.

[0138] <실시예 29>

[0139] 전해액에, 비페닐(BP) 1.0 질량% 대신에 시클로헥실 벤젠(CHB)을 1.0 질량% 첨가하고, 그 이외는 실시예 11과 동일한 전지를 제작하였다.

[0140] <실시예 30>

- [0141] 전해액에, BP 1.0 질량% 대신에 2,4-디플루오로 아니솔(2,4FA)을 1.0 질량% 첨가하고, 그 이외는 실시예 11과 동일한 전지를 제작하였다.
- [0142] <실시예 31>
- [0143] 전해액에, BP 1.0 질량% 대신에 2-플루오로 비페닐(2FBP)을 1.0 질량% 첨가하고, 그 이외는 실시예 11과 동일한 전지를 제작하였다.
- [0144] <실시예 32>
- [0145] 전해액에, BP 1.0 질량% 대신에 tert-아밀 벤젠(TAB)을 1.0 질량% 첨가하고, 그 이외는 실시예 11과 동일한 전지를 제작하였다.
- [0146] <실시예 33>
- [0147] 전해액에, BP 1.0 질량% 대신에 톨루엔(TOL)을 1.0 질량% 첨가하고, 그 이외는 실시예 11과 동일한 전지를 제작하였다.
- [0148] <실시예 34>
- [0149] 전해액에, BP 1.0 질량% 대신에 에틸 벤젠(EB)을 1.0 질량% 첨가하고, 그 이외는 실시예 11과 동일한 전지를 제작하였다.
- [0150] <실시예 35>
- [0151] 전해액에, BP 1.0 질량% 대신에 4-플루오로 디페닐 에테르(4FDPE)를 1.0 질량% 첨가하고, 그 이외는 실시예 11과 동일한 전지를 제작하였다.
- [0152] <실시예 36>
- [0153] 전해액에, BP 1.0 질량% 대신에 트리페닐 포스페이트(TPP)를 1.0 질량% 첨가하고, 그 이외는 실시예 11과 동일한 전지를 제작하였다.
- [0154] <실시예 37>
- [0155] 전해액에, BP 0.5 질량% 대신에 CHB를 0.5 질량% 첨가하고, 그 이외는 실시예 22와 동일한 전지를 제작하였다.
- [0156] <실시예 38>
- [0157] 전해액에, BP 0.5 질량% 대신에 2,4 FA를 0.5 질량% 첨가하고, 그 이외는 실시예 22와 동일한 전지를 제작하였다.
- [0158] <실시예 39>
- [0159] 전해액에, BP 0.5 질량% 대신에 2 FBP를 0.5 질량% 첨가하고, 그 이외는 실시예 22와 동일한 전지를 제작하였다.
- [0160] <실시예 40>
- [0161] 전해액에, BP 0.5 질량% 대신에 TAB를 0.5 질량% 첨가하고, 그 이외는 실시예 22와 동일한 전지를 제작하였다.
- [0162] <실시예 41>
- [0163] 전해액에, BP 0.5 질량% 대신에 TOL을 0.5 질량% 첨가하고, 그 이외는 실시예 22와 동일한 전지를 제작하였다.
- [0164] <실시예 42>
- [0165] 전해액에, BP 0.5 질량% 대신에 EB를 0.5 질량% 첨가하고, 그 이외는 실시예 22와 동일한 전지를 제작하였다.
- [0166] <실시예 43>
- [0167] 전해액에, BP 0.5 질량% 대신에 4 FDPE를 0.5 질량% 첨가하고, 그 이외는 실시예 22와 동일한 전지를 제작하였다.
- [0168] <실시예 44>
- [0169] 전해액에, BP 0.5 질량% 대신에 TPP를 0.5 질량% 첨가하고, 그 이외는 실시예 22와 동일한 전지를 제작하였다.

[0170] <실시예 45>

[0171] 전해액의 용매로서 에틸렌 카보네이트(EC)와 에틸 메틸 카보네이트(EMC)의 체적비 3:7의 혼합 용매 대신에, EC와 디에틸 카보네이트(DEC)의 체적비 3:7의 혼합 용매를 사용하고, 그 이외는 실시예 22와 동일한 전지를 제작하였다.

[0172] <실시예 46>

[0173] 전해액의 용매로서 EC와 EMC의 체적비 3:7의 혼합 용매 대신에, EC와 디 메틸 카보네이트(DMC)의 체적비 3:7의 혼합 용매를 사용하고, 그 이외는 실시예 22와 동일한 전지를 제작하였다.

[0174] <실시예 47>

[0175] 전해액의 용매로서 EC와 EMC의 체적비 3:7의 혼합 용매 대신에, EC와 EMC 및 DEC의 체적비 3:5:2의 혼합 용매를 사용하고, 그 이외는 실시예 22와 동일한 전지를 제작하였다.

[0176] <실시예 48>

[0177] 전해액에 대한 LiPF₆의 용해량을 1.1 mol/L에서 1.5 mol/L로 변경하고, 그 이외는 실시예 22와 동일한 전지를 제작하였다.

[0178] <실시예 49>

[0179] 전해액에 대한 LiPF₆의 용해량을 1.1 mol/L에서 0.7 mol/L로 변경하고, 그 이외는 실시예 22와 동일한 전지를 제작하였다.

[0180] <실시예 50>

[0181] 전해액의 용매로서 EC와 EMC의 체적비 3:7의 혼합 용매 대신에, EC와 프로필렌 카보네이트(PC) 및 EMC의 체적비 2:1:7의 혼합 용매를 사용하고, 그 이외는 실시예 22와 동일한 전지를 제작하였다.

[0182] <실시예 51>

[0183] 양극 활물질로서 LiCoO₂ 대신에, LiNiO₂를 사용하고, 그 이외는 실시예 22와 동일한 전지를 제작하였다.

[0184] <실시예 52>

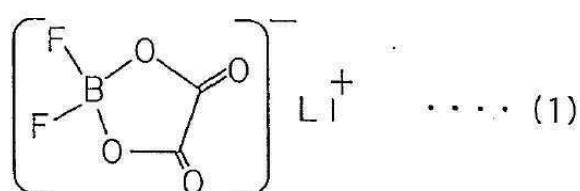
[0185] 양극 활물질로서 LiCoO₂ 대신에, LiMn₂O₄를 사용하고, 그 이외는 실시예 22와 동일한 전지를 제작하였다.

[0186] <실시예 53>

[0187] 양극 활물질로서 LiCoO₂ 대신에, LiNi_{0.4}Co_{0.3}Mn_{0.3}O₂를 사용하고, 그 이외는 실시예 22와 동일한 전지를 제작하였다.

[0188] <실시예 54>

[0189] 전해액에 첨가하는 비페닐(BP)을 0.1 질량%로 하고, 전해액에 LiBF₄ 대신에 화학식(1)로 나타내어지는 화합물(LiFOB)을 0.1 질량% 첨가하며, 그 이외는 실시예 1과 동일한 전지를 제작하였다.



[0190]

[0191] <실시예 55>

[0192] 전해액에 첨가하는 BP를 1 질량%로 하고, 그 이외는 실시예 54와 동일한 전지를 제작하였다.

[0193] <실시예 56>

[0194] 전해액에 첨가하는 BP를 4 질량%로 하고, 그 이외는 실시예 54와 동일한 전지를 제작하였다.

- [0195] <실시예 57>
- [0196] 전해액에 첨가하는 LiFOB를 0.5 질량%, BP를 0.5 질량%로 하고, 그 이외는 실시예 54와 동일한 전지를 제작하였다.
- [0197] <실시예 58>
- [0198] 전해액에 첨가하는 LiFOB를 0.5 질량%, BP를 1 질량%로 하고, 그 이외는 실시예 54와 동일한 전지를 제작하였다.
- [0199] <실시예 59>
- [0200] 전해액에 첨가하는 LiFOB를 0.5 질량%, BP를 2 질량%로 하고, 그 이외는 실시예 54와 동일한 전지를 제작하였다.
- [0201] <실시예 60>
- [0202] 전해액에 첨가하는 LiFOB를 1 질량%, BP를 0.1 질량%로 하고, 그 이외는 실시예 54와 동일한 전지를 제작하였다.
- [0203] <실시예 61>
- [0204] 전해액에 첨가하는 LiFOB를 1 질량%, BP를 0.5 질량%로 하고, 그 이외는 실시예 54와 동일한 전지를 제작하였다.
- [0205] <실시예 62>
- [0206] 전해액에 첨가하는 LiFOB를 1 질량%, BP를 1 질량%로 하고, 그 이외는 실시예 54와 동일한 전지를 제작하였다.
- [0207] <실시예 63>
- [0208] 전해액에 첨가하는 LiFOB를 1 질량%, BP를 2 질량%로 하고, 그 이외는 실시예 54와 동일한 전지를 제작하였다.
- [0209] <실시예 64>
- [0210] 전해액에 첨가하는 LiFOB를 1 질량%, BP를 4 질량%로 하고, 그 이외는 실시예 54와 동일한 전지를 제작하였다.
- [0211] <실시예 65>
- [0212] 전해액에 첨가하는 LiFOB를 1.5 질량%, BP를 0.5 질량%로 하고, 그 이외는 실시예 54와 동일한 전지를 제작하였다.
- [0213] <실시예 66>
- [0214] 전해액에 첨가하는 LiFOB를 1.5 질량%, BP를 1 질량%로 하고, 그 이외는 실시예 54와 동일한 전지를 제작하였다.
- [0215] <실시예 67>
- [0216] 전해액에 첨가하는 LiFOB를 1.5 질량%, BP를 2 질량%로 하고, 그 이외는 실시예 54와 동일한 전지를 제작하였다.
- [0217] <실시예 68>
- [0218] 전해액에 첨가하는 LiFOB를 2 질량%, BP를 0.1 질량%로 하고, 그 이외는 실시예 54와 동일한 전지를 제작하였다.
- [0219] <실시예 69>
- [0220] 전해액에 첨가하는 LiFOB를 2 질량%, BP를 1 질량%로 하고, 그 이외는 실시예 54와 동일한 전지를 제작하였다.
- [0221] <실시예 70>
- [0222] 전해액에 첨가하는 LiFOB를 2 질량%, BP를 4 질량%로 하고, 그 이외는 실시예 54와 동일한 전지를 제작하였다.
- [0223] <실시예 71>

- [0224] 전해액의 총 질량에 대하여 0.1 질량%의 비닐렌 카보네이트(VC)를 더 첨가하고, 그 이외는 실시예 62와 동일한 전지를 제작하였다.
- [0225] <실시예 72>
- [0226] 전해액의 총 질량에 대하여 0.5 질량%의 VC를 더 첨가하고, 그 이외는 실시 예 62와 동일한 전지를 제작하였다.
- [0227] <실시예 73>
- [0228] 전해액의 총 질량에 대하여 1.0 질량%의 VC를 더 첨가하고, 그 이외는 실시 예 62와 동일한 전지를 제작하였다.
- [0229] <실시예 74>
- [0230] 전해액의 총 질량에 대하여 2.0 질량%의 VC를 더 첨가하고, 그 이외는 실시 예 62와 동일한 전지를 제작하였다.
- [0231] <실시예 75>
- [0232] 전해액의 총 질량에 대하여 1.0 질량%의 비닐 에틸렌 카보네이트(VEC)를 더 첨가하고, 그 이외는 실시예 62와 동일한 전지를 제작하였다.
- [0233] <실시예 76>
- [0234] 전해액의 총 질량에 대하여 0.5 질량%의 VC 및 0.5 질량%의 VEC를 더 첨가하고, 그 이외는 실시예 62와 동일한 전지를 제작하였다.
- [0235] <실시예 77>
- [0236] 전해액의 총 질량에 대하여 1.0 질량%의 폐닐 에틸렌 카보네이트(PhEC)를 더 첨가하고, 그 이외는 실시예 62와 동일한 전지를 제작하였다.
- [0237] <실시예 78>
- [0238] 전해액의 총 질량에 대하여 1.0 질량%의 무수 호박산을 더 첨가하고, 그 이외는 실시예 62와 동일한 전지를 제작하였다.
- [0239] <실시예 79>
- [0240] 전해액에, 비페닐(BP) 1 질량% 대신에 시클로헥실 벤젠(CHB)을 1 질량% 첨가하고, 그 이외는 실시예 62와 동일한 전지를 제작하였다.
- [0241] <실시예 80>
- [0242] 전해액에, BP 1 질량% 대신에 2, 4-디플루오로 아니솔(2, 4 FA)을 1 질량% 첨가하고, 그 이외는 실시예 62와 동일한 전지를 제작하였다.
- [0243] <실시예 81>
- [0244] 전해액에, BP 1 질량% 대신에 2-플루오로비페닐(2 FBP)을 1 질량% 첨가하고, 그 이외는 실시예 62와 동일한 전지를 제작하였다.
- [0245] <실시예 82>
- [0246] 전해액에, BP 1 질량% 대신에 tert-아밀 벤젠(TAB)을 1 질량% 첨가하고, 그 이외는 실시예 62와 동일한 전지를 제작하였다.
- [0247] <실시예 83>
- [0248] 전해액에, BP 1 질량% 대신에 틀루엔(TOL)을 1 질량% 첨가하고, 그 이외는 실시예 62와 동일한 전지를 제작하였다.
- [0249] <실시예 84>
- [0250] 전해액에, BP 1 질량% 대신에 에틸 벤젠(EB)을 1 질량% 첨가하고, 그 이외는 실시예 62와 동일한 전지를 제작하였다.
- [0251] <실시예 85>

- [0252] 전해액에, BP 1 질량% 대신에 4-플루오로디페닐 에테르(4FDPE)를 1 질량% 첨가하고, 그 이외는 실시예 62와 동일한 전지를 제작하였다.
- [0253] <실시예 86>
- [0254] 전해액에, BP 1 질량% 대신에 트리페닐 포스페이트(TPP)를 1 질량% 첨가하고, 그 이외는 실시예 62와 동일한 전지를 제작하였다.
- [0255] <실시예 87>
- [0256] 전해액에, BP 1 질량% 대신에 CHB를 1 질량% 첨가하고, 그 이외는 실시예 73과 동일한 전지를 제작하였다.
- [0257] <실시예 88>
- [0258] 전해액에, BP 1 질량% 대신에 2,4FA를 1 질량% 첨가하고, 그 이외는 실시예 73과 동일한 전지를 제작하였다.
- [0259] <실시예 89>
- [0260] 전해액에, BP 1 질량% 대신에 2FBP를 1 질량% 첨가하고, 그 이외는 실시예 73과 동일한 전지를 제작하였다.
- [0261] <실시예 90>
- [0262] 전해액에, BP 1 질량% 대신에 TAB를 1 질량% 첨가하고, 그 이외는 실시예 73과 동일한 전지를 제작하였다.
- [0263] <실시예 91>
- [0264] 전해액에, BP 1 질량% 대신에 TOL을 1 질량% 첨가하고, 그 이외는 실시예 73과 동일한 전지를 제작하였다.
- [0265] <실시예 92>
- [0266] 전해액에, BP 1 질량% 대신에 EB를 1 질량% 첨가하고, 그 이외는 실시예 73과 동일한 전지를 제작하였다.
- [0267] <실시예 93>
- [0268] 전해액에, BP 1 질량% 대신에 4FDPE를 1 질량% 첨가하고, 그 이외는 실시예 73과 동일한 전지를 제작하였다.
- [0269] <실시예 94>
- [0270] 전해액에, BP 1 질량% 대신에 TPP를 1 질량% 첨가하고, 그 이외는 실시예 73과 동일한 전지를 제작하였다.
- [0271] <실시예 95>
- [0272] 전해액의 용매로서 에틸렌 카보네이트(EC)와 에틸 메틸 카보네이트(EMC)의 체적비 3:7의 혼합 용매 대신에, EC와 디에틸 카보네이트(DEC)의 체적비 3:7의 혼합 용매를 사용하고, 그 이외는 실시예 73과 동일한 전지를 제작하였다.
- [0273] <실시예 96>
- [0274] 전해액의 용매로서 EC와 EMC의 체적비 3:7의 혼합 용매 대신에, EC와 디메틸 카보네이트(DMC)의 체적비 3:7의 혼합 용매를 사용하고, 그 이외는 실시예 73과 동일한 전지를 제작하였다.
- [0275] <실시예 97>
- [0276] 전해액의 용매로서 EC와 EMC의 체적비 3:7의 혼합 용매 대신에, EC와 EMC 및 DEC의 체적비 3:5:2의 혼합 용매를 사용하고, 그 이외는 실시예 73과 동일한 전지를 제작하였다.
- [0277] <실시예 98>
- [0278] 전해액에 대한 LiPF₆의 용해량을 1.1 mol/L에서 1.5 mol/L로 변경하고, 그 이외는 실시예 73과 동일한 전지를 제작하였다.
- [0279] <실시예 99>
- [0280] 전해액에 대한 LiPF₆의 용해량을 1.1 mol/L에서 0.7 mol/L로 변경하고, 그 이외는 실시예 73과 동일한 전지를 제작하였다.
- [0281] <실시예 100>

[0282] 전해액의 용매로서 EC와 EMC의 체적비 3 : 7의 혼합 용매 대신에, EC와 프로필렌 카보네이트(PC) 및 EMC의 체적비 2 : 1 : 7의 혼합 용매를 사용하고, 그 이외는 실시예 73과 동일한 전지를 제작하였다.

[0283] <실시예 101>

[0284] 양극 활물질로서 LiCoO_2 대신에 LiNiO_2 를 사용하고, 그 이외는 실시예 73과 동일한 전지를 제작하였다.

[0285] <실시예 102>

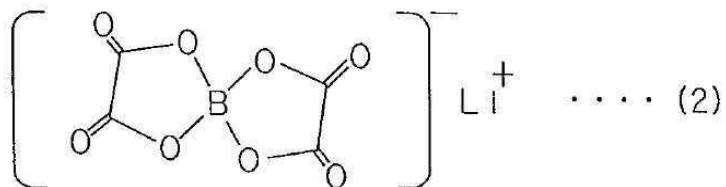
[0286] 양극 활물질로서 LiCoO_2 대신에 LiMn_2O_4 를 사용하고, 그 이외는 실시예 73과 동일한 전지를 제작하였다.

[0287] <실시예 103>

[0288] 양극 활물질로서 LiCoO_2 대신에 $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 를 사용하고, 그 이외는 실시예 73과 동일한 전지를 제작하였다.

[0289] <실시예 104>

[0290] 전해액에 첨가하는 비페닐(BP)을 0.1 질량%로 하고, 전해액에 LiBF_4 대신에 화학식(2)로 나타내어지는 LiBOB를 0.1 질량% 첨가하며, 그 이외는 실시예 1과 동일한 전지를 제작하였다.



[0291]

<실시예 105>

전해액에 첨가하는 BP를 1 질량%로 하고, 그 이외는 실시예 104와 동일한 전지를 제작하였다.

<실시예 106>

전해액에 첨가하는 BP를 4 질량%로 하고, 그 이외는 실시예 104와 동일한 전지를 제작하였다.

<실시예 107>

전해액에 첨가하는 LiBOB를 0.5 질량%, BP를 0.5 질량%로 하고, 그 이외는 실시예 104와 동일한 전지를 제작하였다.

<실시예 108>

전해액에 첨가하는 LiBOB를 0.5 질량%, BP를 1 질량%로 하고, 그 이외는 실시예 104와 동일한 전지를 제작하였다.

<실시예 109>

전해액에 첨가하는 LiBOB를 0.5 질량%, BP를 2 질량%로 하고, 그 이외는 실시예 104와 동일한 전지를 제작하였다.

<실시예 110>

전해액에 첨가하는 LiBOB를 1 질량%, BP를 0.1 질량%로 하고, 그 이외는 실시예 104와 동일한 전지를 제작하였다.

<실시예 111>

전해액에 첨가하는 LiBOB를 1 질량%, BP를 0.5 질량%로 하고, 그 이외는 실시예 104와 동일한 전지를 제작하였다.

<실시예 112>

- [0307] 전해액에 첨가하는 LiBOB를 1 질량%, BP를 1 질량%로 하고, 그 이외는 실시예 104와 동일한 전지를 제작하였다.
- [0308] <실시예 113>
- [0309] 전해액에 첨가하는 LiBOB를 1 질량%, BP를 2 질량%로 하고, 그 이외는 실시예 104와 동일한 전지를 제작하였다.
- [0310] <실시예 114>
- [0311] 전해액에 첨가하는 LiBOB를 1 질량%, BP를 4 질량%로 하고, 그 이외는 실시예 104와 동일한 전지를 제작하였다.
- [0312] <실시예 115>
- [0313] 전해액에 첨가하는 LiBOB를 1.5 질량%, BP를 0.5 질량%로 하고, 그 이외는 실시예 104와 동일한 전지를 제작하였다.
- [0314] <실시예 116>
- [0315] 전해액에 첨가하는 LiBOB를 1.5 질량%, BP를 1 질량%로 하고, 그 이외는 실시예 104와 동일한 전지를 제작하였다.
- [0316] <실시예 117>
- [0317] 전해액에 첨가하는 LiBOB를 1.5 질량%, BP를 2 질량%로 하고, 그 이외는 실시예 104와 동일한 전지를 제작하였다.
- [0318] <실시예 118>
- [0319] 전해액에 첨가하는 LiBOB를 2 질량%, BP를 0.1 질량%로 하고, 그 이외는 실시예 104와 동일한 전지를 제작하였다.
- [0320] <실시예 119>
- [0321] 전해액에 첨가하는 LiBOB를 2 질량%, BP를 1 질량%로 하고, 그 이외는 실시예 104와 동일한 전지를 제작하였다.
- [0322] <실시예 120>
- [0323] 전해액에 첨가하는 LiBOB를 2 질량%, BP를 4 질량%로 하고, 그 이외는 실시예 104와 동일한 전지를 제작하였다.
- [0324] <실시예 121>
- [0325] 전해액의 총 질량에 대하여, 0.1 질량%의 비닐렌 카보네이트(VC)를 더 첨가하고, 그 이외는 실시예 112와 동일한 전지를 제작하였다.
- [0326] <실시예 122>
- [0327] 전해액의 총 질량에 대하여, 0.5 질량%의 VC를 더 첨가하고, 그 이외는 실시예 112와 동일한 전지를 제작하였다.
- [0328] <실시예 123>
- [0329] 전해액의 총 질량에 대하여, 1.0 질량%의 VC를 더 첨가하고, 그 이외는 실시예 112와 동일한 전지를 제작하였다.
- [0330] <실시예 124>
- [0331] 전해액의 총 질량에 대하여 2.0 질량%의 VC를 더 첨가하고, 그 이외는 실시예 112와 동일한 전지를 제작하였다.
- [0332] <실시예 125>
- [0333] 전해액의 총 질량에 대하여 1.0 질량%의 비닐에틸렌 카보네이트(VEC)를 더 첨가하고, 그 이외는 실시예 112와 동일한 전지를 제작하였다.
- [0334] <실시예 126>
- [0335] 전해액의 총 질량에 대하여 0.5 질량%의 VC 및 0.5 질량%의 VEC를 더 첨가하고, 그 이외는 실시예 112와 동일한 전지를 제작하였다.

- [0336] <실시예 127>
- [0337] 전해액의 총 질량에 대하여 1.0 질량%의 폐닐에틸렌 카보네이트(PhEC)를 더 첨가하고, 그 이외는 실시예 112와 동일한 전지를 제작하였다.
- [0338] <실시예 128>
- [0339] 전해액의 총 질량에 대하여 1.0 질량%의 무수 호박산을 더 첨가하고, 그 이외는 실시예 112와 동일한 전지를 제작하였다.
- [0340] <실시예 129>
- [0341] 전해액에, 비페닐(BP) 1 질량% 대신에 시클로헥실 벤젠(CHB)을 1 질량% 첨가하고, 그 이외는 실시예 112와 동일한 전지를 제작하였다.
- [0342] <실시예 130>
- [0343] 전해액에, BP 1 질량% 대신에 2,4-디플루오로 아니솔(2,4FA)을 1 질량% 첨가하고, 그 이외는 실시예 112와 동일한 전지를 제작하였다.
- [0344] <실시예 131>
- [0345] 전해액에, BP 1 질량% 대신에 2-플루오로비페닐(2FBP)을 1 질량% 첨가하고, 그 이외는 실시예 112와 동일한 전지를 제작하였다.
- [0346] <실시예 132>
- [0347] 전해액에, BP 1 질량% 대신에 tert-아밀 벤젠(TAB)을 1 질량% 첨가하고, 그 이외는 실시예 112와 동일한 전지를 제작하였다.
- [0348] <실시예 133>
- [0349] 전해액에, BP 1 질량% 대신에 톨루엔(TOL)을 1 질량% 첨가하고, 그 이외는 실시예 112와 동일한 전지를 제작하였다.
- [0350] <실시예 134>
- [0351] 전해액에, BP 1 질량% 대신에 에틸 벤젠(EB)을 1 질량% 첨가하고, 그 이외는 실시예 112와 동일한 전지를 제작하였다.
- [0352] <실시예 135>
- [0353] 전해액에, BP 1 질량% 대신에 4-플루오로디페닐 에테르(4FDPE)를 1 질량% 첨가하고, 그 이외는 실시예 112와 동일한 전지를 제작하였다.
- [0354] <실시예 136>
- [0355] 전해액에, BP 1 질량% 대신에 트리페닐 포스페이트(TPP)를 1 질량% 첨가하고, 그 이외는 실시예 112와 동일한 전지를 제작하였다.
- [0356] <실시예 137>
- [0357] 전해액에, BP 1 질량% 대신에 CHB를 1 질량% 첨가하고, 그 이외는 실시예 123과 동일한 전지를 제작하였다.
- [0358] <실시예 138>
- [0359] 전해액에, BP 1 질량% 대신에 2,4FA를 1 질량% 첨가하고, 그 이외는 실시예 123과 동일한 전지를 제작하였다.
- [0360] <실시예 139>
- [0361] 전해액에, BP 1 질량% 대신에 2 FBP를 1 질량% 첨가하고, 그 이외는 실시예 123과 동일한 전지를 제작하였다.
- [0362] <실시예 140>
- [0363] 전해액에, BP 1 질량% 대신에 TAB를 1 질량% 첨가하고, 그 이외는 실시예 123과 동일한 전지를 제작하였다.
- [0364] <실시예 141>

- [0365] 전해액에, BP 1 질량% 대신에 TOL을 1 질량% 첨가하고, 그 이외는 실시예 123과 동일한 전지를 제작하였다.
- [0366] <실시예 142>
- [0367] 전해액에, BP 1 질량% 대신에 EB를 1 질량% 첨가하고, 그 이외는 실시예 123과 동일한 전지를 제작하였다.
- [0368] <실시예 143>
- [0369] 전해액에, BP 1 질량% 대신에 4FDPE를 1 질량% 첨가하고, 그 이외는 실시예 123과 동일한 전지를 제작하였다.
- [0370] <실시예 144>
- [0371] 전해액에, BP 1 질량% 대신에 TPP를 1 질량% 첨가하고, 그 이외는 실시예 123과 동일한 전지를 제작하였다.
- [0372] <실시예 145>
- [0373] 전해액의 용매로서 에틸렌 카보네이트(EC)와 에틸 메틸 카보네이트(EMC)의 체적비 3:7의 혼합 용매 대신에, EC와 디에틸 카보네이트(DEC)의 체적비 3:7의 혼합 용매를 사용하고, 그 이외는 실시예 123과 동일한 전지를 제작하였다.
- [0374] <실시예 146>
- [0375] 전해액의 용매로서 EC와 EMC의 체적비 3:7의 혼합 용매 대신에, EC와 디메틸 카보네이트(DMC)의 체적비 3:7의 혼합 용매를 사용하고, 그 이외는 실시예 123과 동일한 전지를 제작하였다.
- [0376] <실시예 147>
- [0377] 전해액의 용매로서 EC와 EMC의 체적비 3:7의 혼합 용매 대신에, EC와 EMC 및 DEC의 체적비 3:5:2의 혼합 용매를 사용하고, 그 이외는 실시예 123과 동일한 전지를 제작하였다.
- [0378] <실시예 148>
- [0379] 전해액에 대한 LiPF₆의 용해량을 1.1 mol/L에서 1.5 mol/L로 변경하고, 그 이외는 실시예 123과 동일한 전지를 제작하였다.
- [0380] <실시예 149>
- [0381] 전해액에 대한 LiPF₆의 용해량을 1.1mol/L에서 0.7mol/L로 변경하고, 그 이외는 실시예 123과 동일한 전지를 제작하였다.
- [0382] <실시예 150>
- [0383] 전해액의 용매로서 EC와 EMC의 체적비 3:7의 혼합 용매 대신에, EC와 프로필렌 카보네이트(PC) 및 EMC의 체적비 2:1:7의 혼합 용매를 사용하고, 그 이외는 실시예 123과 동일한 전지를 제작하였다.
- [0384] <실시예 151>
- [0385] 양극 활물질로서 LiCoO₂ 대신에 LiNiO₂를 사용하고, 그 이외는 실시예 123과 동일한 전지를 제작하였다.
- [0386] <실시예 152>
- [0387] 양극 활물질로서 LiCoO₂ 대신에 LiMn₂O₄를 사용하고, 그 이외는 실시예 123과 동일한 전지를 제작하였다.
- [0388] <실시예 153>
- [0389] 양극 활물질로서 LiCoO₂ 대신에 LiNi_{0.4}Co_{0.3}Mn_{0.3}O₂를 사용하고, 그 이외는 실시예 123과 동일한 전지를 제작하였다.
- [0390] <비교예 1>
- [0391] 전해액에 LiBF₄ 및 비페닐(BP)을 첨가하지 않고, 그 이외는 실시예 1과 동일한 전지를 제작하였다.
- [0392] <비교예 2>
- [0393] 전해액에 LiBF₄를 첨가하지 않고, 전해액에 첨가하는 BP를 0.5 질량%로 하며, 그 이외는 실시예 1과 동일한 전

지를 제작하였다.

[0394] <비>교예 3>

[0395] 전해액에 LiBF₄를 첨가하지 않고, 전해액에 첨가하는 BP를 4 질량%로 하며, 그 이외는 실시예 1과 동일한 전지를 제작하였다.

[0396] <비>교예 4>

[0397] 전해액에 첨가하는 LiBF₄를 0.005 질량%, BP를 0.1 질량%로 하고, 그 이외는 실시예 1과 동일한 전지를 제작하였다.

[0398] <비>교예 5>

[0399] 전해액에 첨가하는 LiBF₄를 0.005 질량%, BP를 0.5 질량%로 하고, 그 이외는 실시예 1과 동일한 전지를 제작하였다.

[0400] <비>교예 6>

[0401] 전해액에 첨가하는 LiBF₄를 0.005 질량%, BP를 4 질량%로 하고, 그 이외는 실시예 1과 동일한 전지를 제작하였다.

[0402] <비>교예 7>

[0403] 전해액에 BP를 첨가하지 않고, 그 이외는 실시예 1과 동일한 전지를 제작하였다.

[0404] <비>교예 8>

[0405] 전해액에 첨가하는 BP를 0.05 질량%로 하고, 그 이외는 실시예 1과 동일한 전지를 제작하였다.

[0406] <비>교예 9>

[0407] 전해액에 첨가하는 BP를 5 질량%로 하고, 그 이외는 실시예 1과 동일한 전지를 제작하였다.

[0408] <비>교예 10>

[0409] 전해액에 BP를 첨가하지 않고, 전해액에 첨가하는 LiBF₄를 0.2 질량%로 하며, 그 이외는 실시예 1과 동일한 전지를 제작하였다.

[0410] <비>교예 11>

[0411] 전해액에 첨가하는 LiBF₄를 0.2 질량%, BP를 0.05 질량%로 하고, 그 이외는 실시예 1과 동일한 전지를 제작하였다.

[0412] <비>교예 12>

[0413] 전해액에 첨가하는 LiBF₄를 0.2 질량%, BP를 5 질량%로 하고, 그 이외는 실시예 1과 동일한 전지를 제작하였다.

[0414] <비>교예 13>

[0415] 전해액에 BP를 첨가하지 않고, 전해액에 첨가하는 LiBF₄를 2 질량%로 하며, 그 이외는 실시예 1과 동일한 전지를 제작하였다.

[0416] <비>교예 14>

[0417] 전해액에 첨가하는 LiBF₄를 2 질량%, BP를 0.05 질량%로 하고, 그 이외는 실시예 1과 동일한 전지를 제작하였다.

[0418] <비>교예 15>

[0419] 전해액에 첨가하는 LiBF₄를 2 질량%, BP를 5 질량%로 하고, 그 이외는 실시예 1과 동일한 전지를 제작하였다.

[0420] <비>교예 16>

- [0421] 전해액에 첨가하는 LiBF₄를 3 질량%, BP를 0.1 질량%로 하고, 그 이외는 실시예 1과 동일한 전지를 제작하였다.
- [0422] <비>교예 17>
- [0423] 전해액에 첨가하는 LiBF₄를 3 질량%, BP를 0.5 질량%로 하고, 그 이외는 실시예 1과 동일한 전지를 제작하였다.
- [0424] <비>교예 18>
- [0425] 전해액에 첨가하는 LiBF₄를 3 질량%, BP를 4 질량%로 하고, 그 이외는 실시예 1과 동일한 전지를 제작하였다.
- [0426] <비>교예 19>
- [0427] 전해액의 총 질량에 대하여 3.0 질량%의 비닐렌 카보네이트(VC)를 더 첨가하고, 그 이외는 실시예 10과 동일한 전지를 제작하였다.
- [0428] <비>교예 20>
- [0429] 전해액의 총 질량에 대하여 5.0 질량%의 VC를 더 첨가하고, 그 이외는 실시예 10과 동일한 전지를 제작하였다.
- [0430] <비>교예 21>
- [0431] 양극 활물질로서 LiCoO₂ 대신에 LiNiO₂를 사용하고, 그 이외는 비교예 10과 동일한 전지를 제작하였다.
- [0432] <비>교예 22>
- [0433] 양극 활물질로서 LiCoO₂ 대신에 LiMn₂O₄를 사용하고, 그 이외는 비교예 10과 동일한 전지를 제작하였다.
- [0434] <비>교예 23>
- [0435] 양극 활물질로서 LiCoO₂ 대신에 LiNi_{0.4}Co_{0.3}Mn_{0.3}O₂를 사용하고 그 이외는 비교예 10과 동일한 전지를 제작하였다.
- [0436] <비>교예 24>
- [0437] 전해액에 LiBF₄를 첨가하지 않고, 전해액에 첨가하는 비페닐(BP)을 1 질량%로 하며, 그 이외는 실시예 1과 동일한 전지를 제작하였다.
- [0438] <비>교예 25>
- [0439] 전해액에 첨가하는 BP를 0.1 질량%로 하고, 전해액에 LiBF₄ 대신에 LiFOB 를 0.01 질량% 첨가하며, 그 이외는 실시예 1과 동일한 전지를 제작하였다.
- [0440] <비>교예 26>
- [0441] 전해액에 첨가하는 BP를 1 질량%로 하고, 그 이외는 비교예 25와 동일한 전지를 제작하였다.
- [0442] <비>교예 27>
- [0443] 전해액에 첨가하는 BP를 4 질량%로 하고, 그 이외는 비교예 25와 동일한 전지를 제작하였다.
- [0444] <비>교예 28>
- [0445] 전해액에 BP를 첨가하지 않고, 전해액에 첨가하는 LiFOB를 0.1 질량%로 하며, 그 이외는 비교예 25와 동일한 전지를 제작하였다.
- [0446] <비>교예 29>
- [0447] 전해액에 첨가하는 LiFOB를 0.1 질량%, BP를 0.05 질량%로 하고, 그 이외는 비교예 25와 동일한 전지를 제작하였다.
- [0448] <비>교예 30>
- [0449] 전해액에 첨가하는 LiFOB를 0.1 질량%, BP를 5 질량%로 하고, 그 이외는 비교예 25와 동일한 전지를 제작하였다.
- [0450] <비>교예 31>

- [0451] 전해액에 BP를 첨가하지 않고, 전해액에 첨가하는 LiFOB를 1 질량%로 하며, 그 이외는 비교예 25와 동일한 전지를 제작하였다.
- [0452] <비>교예 32>
- [0453] 전해액에 첨가하는 LiFOB를 1 질량%, BP를 0.05 질량%로 하고, 그 이외는 비교예 25와 동일한 전지를 제작하였다.
- [0454] <비>교예 33>
- [0455] 전해액에 첨가하는 LiFOB를 1 질량%, BP를 5 질량%로 하고, 그 이외는 비교예 25와 동일한 전지를 제작하였다.
- [0456] <비>교예 34>
- [0457] 전해액에 BP를 첨가하지 않고, 전해액에 첨가하는 LiFOB를 2 질량%로 하며, 그 이외는 비교예 25와 동일한 전지를 제작하였다.
- [0458] <비>교예 35>
- [0459] 전해액에 첨가하는 LiFOB를 2 질량%, BP를 0.05 질량%로 하고, 그 이외는 비교예 25와 동일한 전지를 제작하였다.
- [0460] <비>교예 36>
- [0461] 전해액에 첨가하는 LiFOB를 2 질량%, BP를 5 질량%로 하고, 그 이외는 비교예 25와 동일한 전지를 제작하였다.
- [0462] <비>교예 37>
- [0463] 전해액에 첨가하는 LiFOB를 3 질량%, BP를 0.1 질량%로 하고, 그 이외는 비교예 25와 동일한 전지를 제작하였다.
- [0464] <비>교예 38>
- [0465] 전해액에 첨가하는 LiFOB를 3 질량%, BP를 1 질량%로 하고, 그 이외는 비교예 25와 동일한 전지를 제작하였다.
- [0466] <비>교예 39>
- [0467] 전해액에 첨가하는 LiFOB를 3 질량%, BP를 4 질량%로 하고, 그 이외는 비교예 25와 동일한 전지를 제작하였다.
- [0468] <비>교예 40>
- [0469] 전해액의 총 질량에 대하여 3.0 질량%의 비닐렌 카보네이트(VC)를 더 첨가하고, 그 이외는 실시예 62와 동일한 전지를 제작하였다.
- [0470] <비>교예 41>
- [0471] 전해액의 총 질량에 대하여 5.0 질량%의 VC를 더 첨가하고, 그 이외는 실시예 62와 동일한 전지를 제작하였다.
- [0472] <비>교예 42>
- [0473] 양극 활물질로서 LiCoO_2 대신에 LiNiO_2 를 사용하고, 그 이외는 비교예 31과 동일한 전지를 제작하였다.
- [0474] <비>교예 43>
- [0475] 양극 활물질로서 LiCoO_2 대신에 LiMn_2O_4 를 사용하고, 그 이외는 비교예 31과 동일한 전지를 제작하였다.
- [0476] <비>교예 44>
- [0477] 양극 활물질로서 LiCoO_2 대신에 $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 를 사용하고, 그 이외는 비교예 31과 동일한 전지를 제작하였다.
- [0478] <비>교예 45>
- [0479] 전해액에 첨가하는 비페닐(BP)을 0.1 질량%로 하고, 전해액에 LiBF_4 대신에 LiBOB 를 0.01 질량% 첨가하며, 그 이외는 실시예 1과 동일한 전지를 제작하였다.

- [0480] <비>교예 46>
- [0481] 전해액에 첨가하는 BP를 1 질량%로 하고, 그 이외는 비교예 45와 동일한 전지를 제작하였다.
- [0482] <비>교예 47>
- [0483] 전해액에 첨가하는 BP를 4 질량%로 하고, 그 이외는 비교예 45와 동일한 전지를 제작하였다.
- [0484] <비>교예 48>
- [0485] 전해액에 BP를 첨가하지 않고, 전해액에 첨가하는 LiBOB를 0.1 질량%로 하며, 그 이외는 비교예 45와 동일한 전지를 제작하였다.
- [0486] <비>교예 49>
- [0487] 전해액에 첨가하는 LiBOB를 0.1 질량%, BP를 0.05 질량%로 하고, 그 이외는 비교예 45와 동일한 전지를 제작하였다.
- [0488] <비>교예 50>
- [0489] 전해액에 첨가하는 LiBOB를 0.1 질량%, BP를 5 질량%로 하고, 그 이외는 비교예 45와 동일한 전지를 제작하였다.
- [0490] <비>교예 51>
- [0491] 전해액에 BP를 첨가하지 않고, 전해액에 첨가하는 LiBOB를 1 질량%로 하며, 그 이외는 비교예 45와 동일한 전지를 제작하였다.
- [0492] <비>교예 52>
- [0493] 전해액에 첨가하는 LiBOB를 1 질량%, BP를 0.05 질량%로 하고, 그 이외는 비교예 45와 동일한 전지를 제작하였다.
- [0494] <비>교예 53>
- [0495] 전해액에 첨가하는 LiBOB를 1 질량%, BP를 5 질량%로 하고, 그 이외는 비교예 45와 동일한 전지를 제작하였다.
- [0496] <비>교예 54>
- [0497] 전해액에 BP를 첨가하지 않고, 전해액에 첨가하는 LiBOB를 2 질량%로 하며, 그 이외는 비교예 45와 동일한 전지를 제작하였다.
- [0498] <비>교예 55>
- [0499] 전해액에 첨가하는 LiBOB를 2 질량%, BP를 0.05 질량%로 하고, 그 이외는 비교예 45와 동일한 전지를 제작하였다.
- [0500] <비>교예 56>
- [0501] 전해액에 첨가하는 LiBOB를 2 질량%, BP를 5 질량%로 하고, 그 이외는 비교예 45와 동일한 전지를 제작하였다.
- [0502] <비>교예 57>
- [0503] 전해액에 첨가하는 LiBOB를 3 질량%, BP를 0.1 질량%로 하고, 그 이외는 비교예 45와 동일한 전지를 제작하였다.
- [0504] <비>교예 58>
- [0505] 전해액에 첨가하는 LiBOB를 3 질량%, BP를 1 질량%로 하고, 그 이외는 비교예 45와 동일한 전지를 제작하였다.
- [0506] <비>교예 59>
- [0507] 전해액에 첨가하는 LiBOB를 3 질량%, BP를 4 질량%로 하고, 그 이외는 비교예 45와 동일한 전지를 제작하였다.
- [0508] <비>교예 60>
- [0509] 전해액의 총 질량에 대하여 3.0 질량%의 비닐렌 카보네이트(VC)를 더 첨가하고, 그 이외는 실시예 112와 동일

한 전지를 제작하였다.

[0510] <비>교예 61>

[0511] 전해액의 총 질량에 대하여, 5.0 질량%의 VC를 더 첨가하고, 그 이외는 실시예 112와 동일한 전지를 제작하였다.

[0512] <비>교예 62>

[0513] 양극 활물질로서 LiCoO₂ 대신에 LiNiO₂를 사용하고, 그 이외는 비교예 51과 동일한 전지를 제작하였다.

[0514] <비>교예 63>

[0515] 양극 활물질로서 LiCoO₂ 대신에 LiMn₂O₄를 사용하고, 그 이외는 비교예 51과 동일한 전지를 제작하였다.

[0516] <비>교예 64>

[0517] 양극 활물질로서 LiCoO₂ 대신에 LiNi_{0.4}Co_{0.3}Mn_{0.3}O₂를 사용하고, 그 이외는 비교예 51과 동일한 전지를 제작하였다.

[0518] 상술한 각 실시예 및 각 비교예의 전지에 대하여, 초기 용량(mAh) 및 초기 전지두께(mm)를 측정하였다. 또, 각 전지에 대하여, 충방전을 반복한 경우의 용량 보존율(%) 및 고온 방치 후의 두께 증가분(mm) 및 용량의 회복률(%)을 측정하였다. 초기 용량 및 초기 전지두께의 측정은, 각 실시예 및 각 비교예의 전지를 각각 5 셀씩 제작하고, 제작한 각 전지를 600 mA의 전류로 4.2 V까지 3시간 정전류 정전압 충전한 후, 600 mA의 전류로 3 V까지 방전을 실시하여, 방전 용량(초기 용량)과 전지 두께(초기 전지두께)를 측정하여 평균치를 구했다.

[0519] 용량 보존율은, 초기 용량의 측정과 동일조건의 충방전 사이클을 500 사이클을 반복하여, 초기 용량에 대한 500 사이클 째의 용량 보존율($=100 \times 500$ 사이클 째의 방전 용량 \div 초기 용량)을 구하였다. 또한, 고온 방치 후의 두께 증가분 및 용량의 회복률 측정은, 제작한 각 전지를 600 mA의 전류로 4.2 V까지 3시간 정전류 정전압 충전하여 전지 두께를 측정한 후, 85°C의 항온조 중에서 100시간 방치한 후 전지 두께를 측정하여, 방치 전후에 있어서의 전지 두께의 차(두께 증가분)를 구하였다. 다음으로, 전지를 25°C에서 5시간 방치하고, 초기 용량의 측정과 동일 조건으로 방전 용량을 측정하여 초기 용량에 대한 비율($=100 \times$ 측정한 방전 용량 \div 초기 용량 : 회복률)을 구하였다.

[0520] 전해액에 LiBF₄를 첨가한 전지의 용량 보존율, 두께 증가분 및 회복률의 측정 결과를 도 2에 나타내고, 도 2의 일부를 추출하여 재배열한 것을 도 3(a)~(d)에 나타내었다. 또한, 전해액에 LiBF₄를 첨가한 전지의 초기 용량, 초기 전지두께, 용량 보존율, 두께 증가분 및 회복률의 측정 결과를 도 4~7에 나타내었다.

[0521] 도 2와 도 3(a)~(d)에 나타난 바와 같이, LiBF₄를 단독으로 전해액에 첨가한 경우 첨가량이 많아질수록 용량 보존율은 작아지고, 두께 증가분은 커지며, 회복률은 작아지는 경향이 있다. 또한, 비페닐(BP)을 단독으로 전해액에 첨가한 경우도, 첨가량이 많아질수록 용량 보존율은 작아지고, 두께 증가분은 커지며, 회복률은 작아지는 경향에 있다.

[0522] 한편, LiBF₄ 및 BP의 양쪽 모두를 전해액에 첨가한 경우, 용량 보존율은 커지고, 두께 증가분은 작아지며, 회복률은 커지는 경향에 있다. 다만, LiBF₄의 첨가량이 0.005 질량%인 경우 및 첨가량이 3 질량%인 경우, LiBF₄의 첨가에 의한 효과는 작고, 첨가량이 0.01 질량% 이상 2 질량% 이하에서 양호한 효과가 얻어지고 있다. 그 중에서도, 첨가량이 0.1 질량% 이상 0.5 질량% 이하에서 보다 양호한 효과가 얻어지고 있다. LiBF₄의 첨가량은, 0.01 질량% 이상 2 질량% 이하가 바람직하고, 0.1 질량% 이상 0.5 질량% 이하가 더욱 바람직하다.

[0523] 또한, BP의 첨가량이 0.05 질량%인 경우 및 첨가량이 5 질량%인 경우, BP의 첨가에 의한 효과는 작고, 첨가량이 0.1 질량% 이상 4 질량% 이하에서 양호한 효과가 얻어지고 있다. 그 중에서도, 첨가량이 0.2 질량% 이상 1 질량% 이하에서 보다 양호한 효과가 얻어지고 있다. BP의 첨가량은 0.1 질량% 이상 4 질량% 이하가 바람직하고, 0.2 질량% 이상 1 질량% 이하가 더욱 바람직하다.

[0524] 도 4에 나타낸 바와 같이, 비닐렌 카보네이트(VC), 비닐 에틸렌 카보네이트 (VEC), 페닐 에틸렌 카보네이트 (PhEC), 또는 무수 호박산을 전해질에 첨가한 경우, 초기 전지두께가 작아져, 회복률이 커지는 경향에 있다. 다만, 첨가량이 0.1 질량%인 경우는 첨가 효과가 작고, 첨가량이 3 질량% 이상인 경우는 두께 증가분 및 초기 전

지두께가 증가하고 있다. VC의 첨가량은 0.1 질량% 이상 2 질량% 이하가 바람직하고, 0.5 질량% 이상 2 질량% 이하가 더욱 바람직하다. VC 이외의 첨가제에 대해서는, VC와 유사한 성질을 가지기 때문에, 첨가량의 증감에 따른 효과의 변화는 VC와 동일한 경향을 나타낸다고 생각할 수 있다. 또한, VC와 그 외의 첨가제를 혼합하여 사용 할 수도 있다. 예를 들면 실시예 26의 경우는 초기 용량 및 용량 보존율이 향상되었다.

[0525] 도 5에 나타낸 바와 같이, BP 이외의 방향족 화합물을 첨가하더라도 BP와 동일한 효과가 얻어지고 있다. 그 중에서도, TPP를 첨가한 경우는, 두께 증가분이 양호하게 억제되고 있다. 또, 방향족 화합물은, 복수 종류를 혼합하여 사용할 수도 있다.

[0526] 도 6에 나타낸 바와 같이, 전해질의 용매 조성 또는 LiPF₆의 농도를 바꾼 경우에도 본 발명의 효과가 얻어지고 있다. 또, 도 7에 나타낸 바와 같이, 양극 활 물질을 바꾼 경우에도 본 발명의 효과가 얻어지고 있다. 그 중에서도 Mn을 사용한 실시예 52 및 53의 두께 증가분이 양호하게 억제되고 있다.

[0527] 전해액에 LiFOB를 첨가한 전지의 용량 보존율, 두께 증가분 및 회복률의 측정 결과를 도 8에 나타내고, 도 8의 일부를 추출하여 재배열한 것을 도 9(a)~(d)에 나타내었다. 또한, 전해액에 LiFOB를 첨가한 전지의 초기 용량, 초기 전지두께, 용량 보존율, 두께 증가분 및 회복률의 측정 결과를 도 10~13에 나타내었다.

[0528] 도 8 및 도 9(a)~(d)에 나타낸 바와 같이, LiFOB를 단독으로 전해액에 첨가 한 경우, 첨가량이 많아질수록 용량 보존율은 작아지고, 두께 증가분은 커지며, 회복률은 작아지는 경향에 있다. 또한, 비페닐(BP)을 단독으로 전해액에 첨가한 경우도, 첨가량이 많아질수록, 용량 보존율은 작아지고, 두께 증가분은 커지며, 회복률은 작아지는 경향에 있다.

[0529] 한편, LiFOB 및 BP의 양쪽 모두를 전해액에 첨가한 경우, 용량 보존율은 커지고, 두께 증가분은 작아지며, 회복률은 커지는 경향에 있다. 다만, LiFOB의 첨가량이 0.01 질량%인 경우, 및 첨가량이 3 질량%인 경우, LiFOB의 첨가에 의한 효과는 작고, 첨가량이 0.1 질량% 이상 2 질량% 이하에서 양호한 효과가 얻어지고 있다. 그 중에서도, 첨가량이 0.5 질량% 이상 1.5 질량% 이하에서 더욱 양호한 효과가 얻어지고 있다. LiFOB의 첨가량은, 0.1 질량% 이상 2 질량% 이하가 바람직하고, 0.5 질량% 이상 1.5 질량% 이하가 더욱 바람직하다.

[0530] 또한, BP의 첨가량이 0.05 질량%인 경우 및 첨가량이 5 질량%인 경우, BP의 첨가에 의한 효과는 작고, 첨가량이 0.1 질량% 이상 4 질량% 이하에서 양호한 효과가 얻어지고 있다. 또한, 첨가량이 0.5 질량% 이상 2 질량% 이하에서 더욱 양호한 효과가 얻어지고 있다. BP의 첨가량은, 0.1 질량% 이상 4 질량% 이하가 바람직하고, 0.5 질량% 이상 2 질량% 이하가 더욱 바람직하다.

[0531] 도 10에 나타낸 바와 같이, 비닐렌 카보네이트(VC), 비닐에틸렌 카보네이트 (VEC), 폐닐 에틸렌 카보네이트 (PhEC), 또는 무수 호박산을 전해질에 첨가한 경우, 초기 전지두께가 작아지고, 초기 용량 및 회복률이 커지는 경향에 있다. 다만, 첨가량이 0.1 질량%인 경우는 첨가 효과가 작고, 첨가량이 3 질량%인 경우는 두께 증가분 및 초기 전지두께가 크게 증가하고 있다. VC의 첨가량은 0.1 질량% 이상 2 질량% 이하가 바람직하고, 0.5 질량% 이상 1 질량% 이하가 더욱 바람직하다. VC 이외의 첨가제에 대해서는, VC와 유사한 성질을 가지기 때문에 첨가량의 증감에 따른 효과의 변화는 VC와 같은 경향을 나타낸다고 생각할 수 있다. 또한, VC와 그 외의 첨가제를 혼합해 사용할 수 있다. 예를 들면 실시예 76의 경우는 초기 용량, 용량 보존율 및 회복률이 향상되었다.

[0532] 도 11에 나타낸 바와 같이, BP 이외의 방향족 화합물을 첨가하더라도, BP와 동일한 효과를 얻고 있다. 그 중에서도, TPP를 첨가한 경우는, 두께 증가분이 양호하게 억제되고 있다. 또한 방향족 화합물은 복수 종류를 혼합하여 사용할 수도 있다.

[0533] 도 12에 나타낸 바와 같이, 전해질의 용매 조성 또는 LiPF₆의 농도를 바꾼 경우에도 본 발명의 효과가 얻어지고 있다. LiFOB를 첨가한 경우, 실시예 100과 같이 PC를 함유한 전해액에 있어서도 초기 용량이 커져 있다. 이것은, PC를 포함한 전해액에 있어서는, LiFOB가 형성하는 음극 피막에 의해 PC의 분해가 억제되기 때문이라고 생각된다. 또, 도 13에 나타낸 바와 같이, 양극 활물질을 바꾼 경우에도 본 발명의 효과가 얻어지고 있다. 그 중에서도 Mn을 사용한 실시예 102 및 103의 두께 증가분이 양호하게 억제되고 있다.

[0534] 전해액에 LiBOB를 첨가한 전지의 용량 보존율, 두께 증가분 및 회복률의 측정 결과를 도 14에 나타내고, 도 14의 일부를 추출하여 재배열한 것을 도 15(a)~(d)에 나타내었다. 또, 전해액에 LiBOB를 첨가한 전지의 초기 용량, 초기 전지 두께, 용량 보존율, 두께 증가분 및 회복률의 측정 결과를 도 16~19에 나타내었다.

[0535] 도 14와 도 15(a)~(b)에 나타낸 바와 같이, LiBOB를 단독으로 전해액에 첨가한 경우, 첨가량이 많아질수록 용량 보존율은 작아지고, 두께 증가분은 커지며, 회복률은 작아지는 경향에 있다. 또한, 비페닐(BP)을 단독으로 전해

액에 첨가한 경우도, 첨가량이 많아질수록 용량 보존율은 작아지고, 두께 증가분은 커지며, 회복률은 작아지는 경향에 있다.

[0536] 한편, LiBOB 및 BP의 양쪽 모두를 전해액에 첨가한 경우, 용량 보존율은 커지고, 두께 증가분은 작아지며, 회복률은 커지는 경향에 있다. 다만, LiBOB의 첨가량이 0.01 질량%인 경우 및 첨가량이 3 질량%인 경우, LiBOB의 첨가에 의한 효과는 작고, 첨가량이 0.1 질량% 이상 2 질량% 이하에서 양호한 효과가 얻어지고 있다. 또한, 첨가량이 0.5 질량% 이상 1.5 질량% 이하에서 더욱 양호한 효과가 얻어지고 있다. LiBOB의 첨가량은, 0.1 질량% 이상 2 질량% 이하가 바람직하고, 0.5 질량% 이상 1.5 질량% 이하가 더욱 바람직하다.

[0537] 또한, BP의 첨가량이 0.05 질량%인 경우 및 첨가량이 5 질량%인 경우, BP의 첨가에 의한 효과는 작고, 첨가량이 0.1 질량% 이상 4 질량% 이하에서 양호한 효과가 얻어지고 있다. 또한, 첨가량이 0.5 질량% 이상 2 질량% 이하에서 더욱 양호한 효과가 얻어지고 있다. BP의 첨가량은, 0.1 질량% 이상 4 질량% 이하가 바람직하고, 0.5 질량% 이상 2 질량% 이하가 더욱 바람직하다.

[0538] 도 16에 나타낸 바와 같이, 비닐렌 카보네이트(VC), 비닐에틸렌 카보네이트 (VEC), 페닐에틸렌 카보네이트 (PhEC), 또는 무수 호박산을 전해질에 첨가한 경우, 초기 전지두께가 작아지고, 초기 용량 및 회복률이 커지는 경향에 있다. 다만, 첨가량이 0.1 질량%인 경우는 첨가 효과가 작고, 첨가량이 3 질량%인 경우는 두께 증가분 및 초기 전지두께가 크게 증가하고 있다. VC의 첨가량은 0.1 질량% 이상 2 질량% 이하가 바람직하고, 0.5 질량% 이상 1 질량% 이하가 더욱 바람직하다. VC 이외의 첨가제에 대해서는, VC 와 유사한 성질을 가지기 때문에, 첨가량의 변경에 따른 효과의 변화는 VC와 동일한 경향을 나타낸다고 생각된다. 또, VC와 그 외의 첨가제를 혼합하여 사용할 수도 있다. 예를 들면 실시예 126의 경우는 초기 용량, 용량 보존율 및 회복률이 향상되었다.

[0539] 도 17에 나타낸 바와 같이, BP 이외의 방향족 화합물을 첨가해도, BP와 동일한 효과를 얻을 수 있다. 그 중에서도, TPP를 첨가한 경우는, 두께 증가분이 양호하게 억제되고 있다. 또한, 방향족 화합물은 복수 종류를 혼합하여 사용할 수도 있다.

[0540] 도 18에 나타낸 바와 같이, 전해질의 용매 조성 또는 LiPF_6 의 농도를 바꾼 경우에도 본 발명의 효과를 얻을 수 있다. LiBOB를 첨가한 경우, 실시예 150과 같이 PC를 함유한 전해액에서도 초기 용량이 커졌다. 이것은, PC를 포함한 전해액에 있어서는, LiBOB가 형성하는 음극 피막에 의해 PC의 분해가 억제되기 때문이라고 생각된다. 또, 도 19에 나타낸 바와 같이, 양극 활물질을 바꾼 경우에도 본 발명의 효과가 얻어지고 있다. 그 중에서도 Mn를 사용한 실시예 152 및 153의 두께 증가분이 양호하게 억제되고 있다.

[0541] 상술한 각 실시예에서는, LiBF_4 , LiFOB , 또는 LiBOB를 단독으로 사용 하였으나, 방향족 화합물을 첨가했을 때의 효과는 같기 때문에, LiBF_4 , LiFOB 및 LiBOB의 어느 것이나 2종 또는 전종(全種)을 혼합하여 사용한 경우에도 동일한 효과를 얻을 수 있다. 따라서, LiBF_4 , LiFOB , LiBOB를 혼합하여 사용할 수 있으며, 첨가량의 총량은 전해액의 총 질량의 2% 이하로 하는 것이 바람직하다.

도면의 간단한 설명

[0048] 도 1은 본 발명에 따른 비수 전해질 이차전지의 구성 예를 나타낸 단면도이다.

[0049] 도 2는 전해액에 LiBF_4 를 첨가한 전지의 용량 보존율, 두께 증가분 및 회복률의 측정 결과를 나타낸 표이다.

[0050] 도 3은 도 2의 일부를 추출하여 재배열한 측정결과를 나타낸 표이다.

[0051] 도 4는 전해액에 LiBF_4 를 첨가한 전지의 초기용량, 초기 전지두께, 용량 보존율, 두께 증가분 및 회복률의 측정 결과를 나타낸 표이다.

[0052] 도 5는 전해액에 LiBF_4 를 첨가한 전지의 초기용량, 초기 전지두께, 용량 보존율, 두께 증가분 및 회복률의 측정 결과를 나타낸 표이다.

[0053] 도 6은 전해액에 LiBF_4 를 첨가한 전지의 초기용량, 초기 전지두께, 용량 보존율, 두께 증가분 및 회복률의 측정 결과를 나타낸 표이다.

[0054] 도 7은 전해액에 LiBF_4 를 첨가한 전지의 초기용량, 초기 전지두께, 용량 보존율, 두께 증가분 및 회복률의 측정

결과를 나타낸 표이다.

[0055] 도 8은 전해액에 LiFOB를 첨가한 전지의 용량 보존율, 두께 증加分 및 회복률의 측정 결과를 나타낸 표이다.

[0056] 도 9는 도 8의 일부를 추출하여 재배열한 측정결과를 나타낸 표이다.

[0057] 도 10은 전해액에 LiFOB를 첨가한 전지의 초기용량, 초기 전지두께, 용량 보존율, 두께 증加分 및 회복률의 측정 결과를 나타낸 표이다.

[0058] 도 11은 전해액에 LiFOB를 첨가한 전지의 초기용량, 초기 전지두께, 용량 보존율, 두께 증加分 및 회복률의 측정 결과를 나타낸 표이다.

[0059] 도 12는 전해액에 LiFOB를 첨가한 전지의 초기용량, 초기 전지두께, 용량 보존율, 두께 증加分 및 회복률의 측정 결과를 나타낸 표이다.

[0060] 도 13은 전해액에 LiBOB를 첨가한 전지의 초기용량, 초기 전지두께, 용량 보존율, 두께 증加分 및 회복률의 측정 결과를 나타낸 표이다.

[0061] 도 14는 전해액에 LiBOB를 첨가한 전지의 초기용량, 초기 전지두께, 용량 보존율, 두께 증加分 및 회복률의 측정 결과를 나타낸 표이다.

[0062] 도 15는 도 14의 일부를 추출하여 재배열한 측정결과를 나타내는 표이다.

[0063] 도 16은 전해액에 LiBOB를 첨가한 전지의 초기용량, 초기 전지두께, 용량 보존율, 두께 증加分 및 회복률의 측정 결과를 나타낸 표이다.

[0064] 도 17은 전해액에 LiBOB를 첨가한 전지의 초기용량, 초기 전지두께, 용량 보존율, 두께 증加分 및 회복률의 측정 결과를 나타낸 표이다.

[0065] 도 18은 전해액에 LiBOB를 첨가한 전지의 초기용량, 초기 전지두께, 용량 보존율, 두께 증加分 및 회복률의 측정 결과를 나타낸 표이다.

[0066] 도 19는 전해액에 LiBOB를 첨가한 전지의 초기용량, 초기 전지두께, 용량 보존율, 두께 증加分 및 회복률의 측정 결과를 나타낸 표이다.

[부호의 설명]

[0068] 1 전지

[0069] 2 전극 군

[0070] 3 음극

[0071] 4 양극

[0072] 5 세퍼레이터

[0073] 6 전지 케이스

[0074] 7 전지 캡

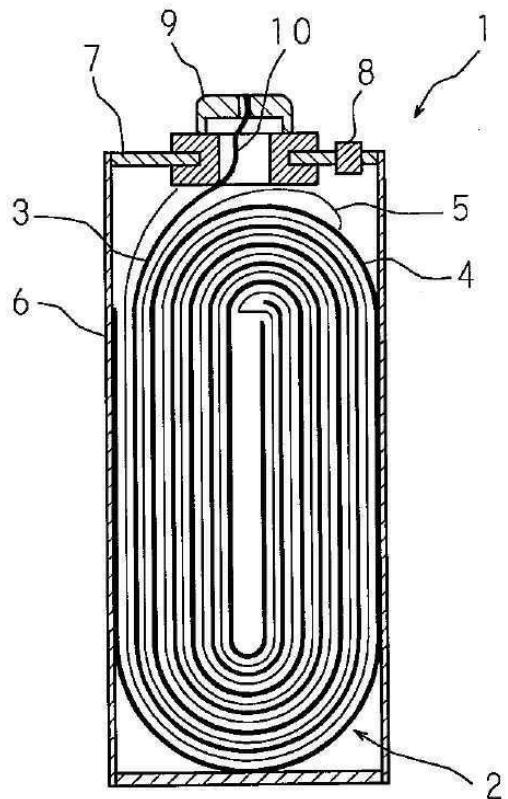
[0075] 8 안전 밸브

[0076] 9 음극 단자

[0077] 10 음극 리드

도면

도면1



도면2

	LBF ₄	BP	용량보존율	두께 증가분	회복률
비교예1	0	0	60	1.6	71
비교예2	0	0.5	49	1.7	56
비교예3	0	4	23	2.0	36
비교예4	0.005	0.1	45	1.6	68
비교예5	0.005	0.5	56	1.6	62
비교예6	0.005	4	34	1.6	47
비교예7	0.01	0	45	2.9	67
비교예8	0.01	0.05	57	2.1	68
실시예1	0.01	0.1	65	1.5	73
실시예2	0.01	0.5	74	1.0	73
실시예3	0.01	4	63	1.5	73
비교예9	0.01	5	21	1.8	30
실시예4	0.05	0.5	78	1.0	77
실시예5	0.1	0.2	81	1.2	76
실시예6	0.1	0.5	83	1.1	81
실시예7	0.1	1	83	1.0	77
비교예10	0.2	0	39	3.1	66
비교예11	0.2	0.05	49	2.3	71
실시예8	0.2	0.1	70	1.5	74
실시예9	0.2	0.2	75	1.3	78
실시예10	0.2	0.5	85	1.2	84
실시예11	0.2	1	83	0.9	82
실시예12	0.2	2	77	0.8	80
실시예13	0.2	4	74	1.3	76
비교예12	0.2	5	40	2.0	68
실시예14	0.5	0.2	81	1.1	82
실시예15	0.5	0.5	81	1.3	83
실시예16	0.5	1	82	0.9	81
비교예13	2	0	30	3.7	66
비교예14	2	0.05	46	2.4	68
실시예17	2	0.1	59	1.6	73
실시예18	2	0.5	62	1.5	73
실시예19	2	4	61	1.6	74
비교예15	2	5	20	2.3	51
비교예16	3	0.1	41	2.6	64
비교예17	3	0.5	50	2.2	67
비교예18	3	4	45	2.1	63

도면3

(a) 실시예, 비교예

		LiBF ₄								
		0	0. 005	0. 01	0. 05	0. 1	0. 2	0. 5	2	3
BP	0	비교예1		비교예7		비교예10		비교예13		
	0. 05			비교예8		비교예11		비교예14		
	0. 1		비교예4	실시예1		실시예8		실시예17	비교예16	
	0. 2				실시예5	실시예9	실시예14			
	0. 5	비교예2	비교예5	실시예2	실시예4	실시예6	실시예10	실시예15	실시예18	비교예17
	1					실시예7	실시예11	실시예16		
	2						실시예12			
	4	비교예3	비교예6	실시예3			실시예13		실시예19	비교예18
	5			비교예9			비교예12		비교예15	

(b) 용량보존율

		LiBF ₄								
		0	0. 005	0. 01	0. 05	0. 1	0. 2	0. 5	2	3
BP	0	60		45		39		30		
	0. 05			57		49		46		
	0. 1		45	65		70		59	41	
	0. 2				81	75	81			
	0. 5	49	56	74	78	83	85	81	62	50
	1				83	83	82			
	2					77				
	4	23	34	63		74		61	45	
	5			21		40		20		

(c) 두께 증가분

		LiBF ₄								
		0	0. 005	0. 01	0. 05	0. 1	0. 2	0. 5	2	3
BP	0	1. 6		2. 9		3. 1		3. 7		
	0. 05			2. 1		2. 3		2. 4		
	0. 1		1. 6	1. 5		1. 5		1. 6	2. 6	
	0. 2				1. 2	1. 3	1. 1			
	0. 5	1. 7	1. 6	1. 0	1. 0	1. 1	1. 2	1. 3	1. 5	2. 2
	1				1. 0	0. 9	0. 9			
	2					0. 8				
	4	2. 0	1. 6	1. 5		1. 3		1. 6	2. 1	
	5			1. 8		2. 0		2. 3		

(d) 회복률

		LiBF ₄								
		0	0. 005	0. 01	0. 05	0. 1	0. 2	0. 5	2	3
BP	0	71		67		66		66		
	0. 05			68		71		68		
	0. 1		68	73		74		73	64	
	0. 2				76	78	82			
	0. 5	56	62	73	77	81	84	83	73	67
	1				77	82	81			
	2					80				
	4	36	47	73		76		74	63	
	5			30		68		51		

도면4

	첨가제		BP	LiBF ₄	초기용량	초기 전지두께	용량 보존율	두께 증가분	회복률
	종류	양							
실시예10	VC	0.5	0.2		600	4.12	85	1.2	84
실시예20	VC	0.10	0.2		605	4.10	86	1.2	86
실시예21	VC	0.50	0.2		606	4.06	88	1.4	88
실시예22	VC	1.00	0.2		610	4.06	91	1.5	87
실시예23	VC	1.50	0.2		599	4.06	92	1.6	86
실시예24	VC	2.00	0.2		596	4.06	94	1.6	88
비교예19	VC	3.00	0.2		595	4.11	90	1.9	85
비교예20	VC	5.00	0.2		591	4.12	85	2.6	71
실시예25	VEC	1.00	0.5	0.2	605	4.06	88	1.5	89
실시예26	VC+VEC 0.5+0.5	0.5	0.2		610	4.06	91	1.5	90
실시예27	PtEC	1.00	0.5	0.2	603	4.06	89	1.5	88
실시예28	무수호박산	1.00	0.5	0.2	606	4.06	87	1.5	88
비교예2	VC	0	0.5	0	600	4.12	49	1.7	56
비교예10	VC	0	0.2		600	4.12	39	3.1	66

도면5

	방향족화합물		L1BF4 VC	초기용량	초기 전지두께	용량 보존율	두께 증가분	회복률	
	종류	첨가량							
실시예11	BP	1. 0	0. 2	0	601	4. 12	83	0. 9	82
실시예29	CHB	1. 0	0. 2	0	601	4. 12	83	0. 6	87
실시예30	2. 4FA	1. 0	0. 2	0	600	4. 12	84	0. 9	80
실시예31	2FBP	1. 0	0. 2	0	601	4. 12	83	0. 9	78
실시예32	TAB	1. 0	0. 2	0	601	4. 12	82	1. 3	75
실시예33	TOL	1. 0	0. 2	0	601	4. 12	86	1. 0	87
실시예34	EB	1. 0	0. 2	0	601	4. 12	79	1. 1	79
실시예35	4FDPE	1. 0	0. 2	0	599	4. 12	84	1. 2	77
실시예36	TPP	1. 0	0. 2	0	602	4. 12	87	0. 4	88
실시예22	BP	0. 5	0. 2	1	610	4. 06	91	1. 5	87
실시예37	CHB	0. 5	0. 2	1	612	4. 06	91	1. 1	95
실시예38	2. 4FA	0. 5	0. 2	1	608	4. 06	88	1. 0	84
실시예39	2FBP	0. 5	0. 2	1	607	4. 06	92	0. 9	89
실시예40	TAB	0. 5	0. 2	1	610	4. 06	89	1. 6	86
실시예41	TOL	0. 5	0. 2	1	611	4. 06	93	1. 2	94
실시예42	EB	0. 5	0. 2	1	610	4. 06	89	1. 3	84
실시예43	4FDPE	0. 5	0. 2	1	612	4. 06	91	1. 5	91
실시예44	TPP	0. 5	0. 2	1	612	4. 06	93	0. 7	96

도면6

	용매조성	총가지	초기용량	전지두께	용량보존율	두께증가분율	화학물
실시예 22	EC : EMC (3 : 7) +LiPF ₆ (1. 1M)	VC (1%) +BP (0. 5%) +LiBF ₄ (0. 2%)	610	4. 06	91. 5	87	
실시예 45	EC : DEC (3 : 7) +LiPF ₆ (1. 1M)	VC (1%) +BP (0. 5%) +LiBF ₄ (0. 2%)	605	4. 06	86. 1.	2	86
실시예 46	EC : DMC (3 : 7) +LiPF ₆ (1. 1M)	VC (1%) +BP (0. 5%) +LiBF ₄ (0. 2%)	610	4. 06	88. 1. 4	88	
실시예 47	EC : EMC : DEC (3 : 5 : 2) +LiPF ₆ (1. 1M)	VC (1%) +BP (0. 5%) +LiBF ₄ (0. 2%)	610	4. 06	91. 1. 3	87	
실시예 48	EC : EMC (3 : 7) +LiPF ₆ (1. 5M)	VC (1%) +BP (0. 5%) +LiBF ₄ (0. 2%)	599	4. 06	92. 1. 6	86	
실시예 49	EC : EMC (3 : 7) +LiPF ₆ (0. 7M)	VC (1%) +BP (0. 5%) +LiBF ₄ (0. 2%)	612	4. 06	94. 1. 0	88	
실시예 50	EC : PC : EMC (2 : 1 : 7) +LiPF ₆ (1. 1M)	VC (1%) +BP (0. 5%) +LiBF ₄ (0. 2%)	596	4. 08	94. 1. 4	84	

도면7

	양극활물질	전해액	초기 용량	초기 전지두께	용량 보존율 증가분	두께 증가분	호흡률
실시예22	LiCoO_2	EC: EMC (3:7) + LiPF_6 (1.1M) + VCA (1%) + BP (0.5%) + LiBF_4 (0.2%)	610	4.06	91	1.5	87
실시예51	LiNiO_2	EC: EMC (3:7) + LiPF_6 (1.1M) + VCA (1%) + BP (0.5%) + LiBF_4 (0.2%)	610	4.06	73	1.9	88
실시예52	LiMn_2O_4	EC: EMC (3:7) + LiPF_6 (1.1M) + VCA (1%) + BP (0.5%) + LiBF_4 (0.2%)	610	4.06	73	0.9	75
실시예53	$\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$	EC: EMC (3:7) + LiPF_6 (1.1M) + VCA (1%) + BP (0.5%) + LiBF_4 (0.2%)	612	4.06	83	1.0	79
비교예10	LiCoO_2	EC: EMC (3:7) + LiPF_6 (1.1M) + LiBF_4 (0.2%)	600	4.12	39	3.1	66
비교예21	LiNiO_2	EC: EMC (3:7) + LiPF_6 (1.1M) + LiBF_4 (0.2%)	610	4.12	27	4.5	31
비교예22	LiMn_2O_4	EC: EMC (3:7) + LiPF_6 (1.1M) + LiBF_4 (0.2%)	600	4.12	22	2.1	27
비교예23	$\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$	EC: EMC (3:7) + LiPF_6 (1.1M) + LiBF_4 (0.2%)	612	4.12	36	2.5	35

도면8

	LIFOB	BP	용량보존율	두께 증가분	회복률
비교예1	0	0	60	1. 6	71
비교예24	0	1	43	1. 8	50
비교예3	0	4	23	2. 0	36
비교예25	0. 01	0. 1	61	1. 6	70
비교예26	0. 01	1	45	1. 8	53
비교예27	0. 01	4	39	1. 9	46
비교예28	0. 1	0	55	2. 4	67
비교예29	0. 1	0. 05	60	1. 8	72
실시예54	0. 1	0. 1	65	1. 5	74
실시예55	0. 1	1	76	1. 2	76
실시예56	0. 1	4	73	1. 4	72
비교예30	0. 1	5	58	1. 7	35
실시예57	0. 5	0. 5	75	1. 5	81
실시예58	0. 5	1	87	1. 4	84
실시예59	0. 5	2	79	1. 3	85
비교예31	1	0	54	2. 6	65
비교예32	1	0. 05	60	1. 7	72
실시예60	1	0. 1	75	1. 5	75
실시예61	1	0. 5	81	1. 4	82
실시예62	1	1	90	1. 3	85
실시예63	1	2	87	1. 3	84
실시예64	1	4	82	1. 1	79
비교예33	1	5	54	1. 8	70
실시예65	1. 5	0. 5	80	1. 4	81
실시예66	1. 5	1	88	1. 5	84
실시예67	1. 5	2	81	1. 3	83
비교예34	2	0	52	3. 6	52
비교예35	2	0. 05	60	1. 9	69
실시예68	2	0. 1	68	1. 6	73
실시예69	2	1	84	1. 6	74
실시예70	2	4	70	1. 6	71
비교예36	2	5	40	1. 9	65
비교예37	3	0. 1	57	3. 6	51
비교예38	3	1	72	2. 4	65
비교예39	3	4	65	2. 2	52

도면9

(a) 실시예, 비교예

		LIFOB							
		0	0.01	0.1	0.5	1	1.5	2	3
BP	0	비교예1		비교예28		비교예31		비교예34	
	0.05			비교예29		비교예32		비교예35	
	0.1		비교예25	실시예54		실시예60		실시예68	비교예37
	0.5				실시예57	실시예61	실시예65		
	1	비교예24	비교예26	실시예55	실시예58	실시예62	실시예66	실시예69	비교예38
	2				실시예59	실시예63	실시예67		
	4	비교예3	비교예27	실시예56		실시예64		실시예70	비교예39
	5			비교예30		비교예33		비교예36	

(b) 용량보존율

		LIFOB							
		0	0.01	0.1	0.5	1	1.5	2	3
BP	0	60		55		54		52	
	0.05			60		60		60	
	0.1		61	65		75		68	57
	0.5				75	81	80		
	1	43	45	76	87	90	88	84	72
	2				79	87	81		
	4	23	39	73		82		70	65
	5				58		54		40

(c) 두께 증가분

		LIFOB							
		0	0.01	0.1	0.5	1	1.5	2	3
BP	0	1.6		2.4		2.6		3.6	
	0.05			1.8		1.7		1.9	
	0.1		1.6	1.5		1.5		1.6	3.6
	0.5				1.5	1.4	1.4		
	1	1.8	1.8	1.2	1.4	1.3	1.5	1.6	2.4
	2				1.3	1.3	1.3		
	4	2.0	1.9	1.4		1.1		1.6	2.2
	5				1.7		1.8		1.9

(d) 회복률

		LIFOB							
		0	0.01	0.1	0.5	1	1.5	2	3
BP	0	71		67		65		52	
	0.05			72		72		69	
	0.1		70	74		75		73	51
	0.5				81	82	81		
	1	50	53	76	84	85	84	74	65
	2				85	84	83		
	4	36	46	72		79		71	52
	5			35		70		65	

도면10

	첨가제 종류	BP 양	LIFOB	초기용량	초기 전지두께	용량 보존율	두께 증가율	회복률
실시예62	VC	0	1	601	4.12	90	1.3	85
실시예71	VC	0.1	1	603	4.09	91	1.2	87
실시예72	VC	0.5	1	604	4.06	92	1.3	89
실시예73	VC	1.0	1	607	4.06	94	1.4	90
실시예74	VC	2.0	1	600	4.07	93	1.4	86
비교예40	VC	3.0	1	595	4.09	93	1.8	86
비교예41	VC	5.0	1	590	4.11	91	3.0	76
실시예75	VEC	1.0	1	605	4.06	91	1.6	89
실시예76	VC+VEC	0.5+0.5	1	607	4.06	93	1.4	91
실시예77	PhEC	1.0	1	604	4.06	90	1.6	89
실시예78	무수호박산	1.0	1	605	4.06	91	1.5	88
비교예24	VC	0	1	600	4.12	43	1.8	50
비교예31	VC	0	1	600	4.12	54	2.6	65

도면11

번호	방향족화합물		LIFOB	VC	초기용량	전지두께	용량 보존율	두께 증가분	호박률
	종류	첨가량							
실시예62	BP	1	1	0	601	4.12	90	1.3	85
실시예79	CHB	1	1	0	601	4.12	86	0.9	87
실시예80	2. 4FA	1	1	0	600	4.12	85	1.0	81
실시예81	2FBP	1	1	0	601	4.12	84	0.9	79
실시예82	TAB	1	1	0	601	4.12	82	1.4	75
실시예83	TOL	1	1	0	601	4.12	87	1.2	88
실시예84	EB	1	1	0	601	4.12	80	1.1	80
실시예85	4FDPE	1	1	0	599	4.12	86	1.4	76
실시예86	TPP	1	1	0	602	4.12	87	0.6	89
실시예73	BP	1	1	1	607	4.06	94	1.4	90
실시예87	CHB	1	1	1	609	4.06	94	1.0	94
실시예88	2. 4FA	1	1	1	607	4.06	90	1.0	86
실시예89	2FBP	1	1	1	605	4.06	94	0.9	91
실시예90	TAB	1	1	1	608	4.06	91	1.4	88
실시예91	TOL	1	1	1	609	4.06	95	1.1	94
실시예92	EB	1	1	1	609	4.06	91	1.2	84
실시예93	4FDPE	1	1	1	610	4.06	91	1.3	92
실시예94	TPP	1	1	1	610	4.06	96	0.6	97

도면12

	용매조성	첨가제	초기용량	초기 전지두께	용량 보증율	두께 증기분 율	회 복
설시예 73	EC : EMC (3 : 7) +LiPF ₆ (1. 1M)	VC (1%) +BP (1%) +LiFOB (1%)	607	4. 06	94	1. 4	90
설시예 95	EC : DEC (3 : 7) +LiPF ₆ (1. 1M)	VC (1%) +BP (1%) +LiFOB (1%)	605	4. 06	95	1. 2	93
설시예 96	EC : DMC (3 : 7) +LiPF ₆ (1. 1M)	VC (1%) +BP (1%) +LiFOB (1%)	609	4. 06	91	1. 6	88
설시예 97	EC : EMC : DEC (3 : 5 : 2) +LiPF ₆ (1. 1M)	VC (1%) +BP (1%) +LiFOB (1%)	608	4. 06	95	1. 3	92
설시예 98	EC : EMC (3 : 7) +LiPF ₆ (1. 5M)	VC (1%) +BP (1%) +LiFOB (1%)	610	4. 06	95	1. 6	89
설시예 99	EC : EMC (3 : 7) +LiPF ₆ (0. 7M)	VC (1%) +BP (1%) +LiFOB (1%)	595	4. 06	92	1. 1	95
설시예 100	EC : PC : EMC (2 : 1 : 7) +LiPF ₆ (1. 1M)	VC (1%) +BP (1%) +LiFOB (1%)	607	4. 06	94	1. 2	93

도면13

	양극활물질	전해액	초기 용량	초기 전지두께	용량 증가분	두께 증가분	온도
실시예73	LiCoO ₂	EC:EMC (3:7) + LiPF ₆ (1.1M) +VC (1%) +BP (1%) +LiFOB (1%)	607	4.06	94	1.4	90
실시예101	LiNiO ₂	EC:EMC (3:7) + LiPF ₆ (1.1M) +VC (1%) +BP (1%) +LiFOB (1%)	610	4.06	80	1.9	90
실시예102	LiMn ₂ O ₄	EC:EMC (3:7) + LiPF ₆ (1.1M) +VC (1%) +BP (1%) +LiFOB (1%)	600	4.06	78	0.9	79
실시예103	LiNi _{0.4} Co _{0.3} Mn _{0.3} O ₂	EC:EMC (3:7) + LiPF ₆ (1.1M) +VC (1%) +BP (1%) +LiFOB (1%)	612	4.06	90	1.0	89
비교예31	LiCoO ₂	EC:EMC (3:7) + LiPF ₆ (1.1M) +LiFOB (1%)	600	4.12	54	2.6	65
비교예42	LiNiO ₂	EC:EMC (3:7) + LiPF ₆ (1.1M) +LiFOB (1%)	610	4.12	35	4.5	36
비교예43	LiMn ₂ O ₄	EC:EMC (3:7) + LiPF ₆ (1.1M) +LiFOB (1%)	600	4.12	31	2.3	32
비교예44	LiNi _{0.4} Co _{0.3} Mn _{0.3} O ₂	EC:EMC (3:7) + LiPF ₆ (1.1M) +LiFOB (1%)	594	4.12	48	2.4	54

도면14

	L i BOB	B P	용량보존율	두께 증가분	회복률
비교예1	0	0	60	1. 6	71
비교예24	0	1	43	1. 8	50
비교예3	0	4	23	2. 0	36
비교예45	0. 01	0. 1	54	2. 0	61
비교예46	0. 01	1	60	1. 7	63
비교예47	0. 01	4	56	1. 6	55
비교예48	0. 1	0	59	2. 8	65
비교예49	0. 1	0. 05	63	2. 0	69
실시예104	0. 1	0. 1	65	1. 5	72
실시예105	0. 1	1	79	1. 6	75
실시예106	0. 1	4	74	1. 4	70
비교예50	0. 1	5	59	1. 7	33
실시예107	0. 5	0. 5	77	1. 4	78
실시예108	0. 5	1	89	1. 5	82
실시예109	0. 5	2	81	1. 3	81
비교예51	1	0	57	2. 9	63
비교예52	1	0. 05	63	1. 7	70
실시예110	1	0. 1	77	1. 5	73
실시예111	1	0. 5	84	1. 5	80
실시예112	1	1	93	1. 5	85
실시예113	1	2	90	1. 5	82
실시예114	1	4	86	1. 4	74
비교예53	1	5	59	1. 9	70
실시예115	1. 5	0. 5	81	1. 5	79
실시예116	1. 5	1	89	1. 5	82
실시예117	1. 5	2	83	1. 3	81
비교예54	2	0	55	3. 8	52
비교예55	2	0. 05	65	1. 9	67
실시예118	2	0. 1	70	1. 6	71
실시예119	2	1	86	1. 6	72
실시예120	2	4	72	1. 5	71
비교예56	2	5	46	1. 9	60
비교예57	3	0. 1	62	3. 7	50
비교예58	3	1	73	2. 6	63
비교예59	3	4	69	2. 3	50

도면15

(a) 실시예, 비교예

		LIBOB							
		0	0.01	0.1	0.5	1	1.5	2	3
0	비교예1			비교예48		비교예51		비교예54	
0.05				비교예49		비교예52		비교예55	
0.1		비교예45	실시예104		실시예110		실시예118	비교예57	
0.5				실시예107	실시예111	실시예115			
BP1	비교예24	비교예46	실시예105	실시예108	실시예112	실시예116	실시예119	비교예58	
2				실시예109	실시예113	실시예117			
4	비교예3	비교예47	실시예106		실시예114		실시예120	비교예59	
5			비교예50		비교예53		비교예56		

(b) 용량보존율

		LIBOB							
		0	0.01	0.1	0.5	1	1.5	2	3
0	60		59		57		55		
0.05			63		63		65		
0.1	54	65		77		70	62		
0.5	43	60	79	89	93	89	86	73	
BP1				81	90	83			
2	23	56	74		86		72	69	
4			59		59		46		
5									

(c) 두께 증가분

		LIBOB							
		0	0.01	0.1	0.5	1	1.5	2	3
0	1.6		2.8		2.9		3.8		
0.05			2.0		1.7		1.9		
0.1	2.0	1.5		1.5		1.6	3.7		
0.5	1.8	1.7	1.6	1.4	1.5	1.5	1.6	2.6	
BP1				1.3	1.5	1.3			
2	2.0	1.6	1.4		1.4		1.5	2.3	
4			1.7		1.9		1.9		
5									

(d) 회복률

		LIBOB							
		0	0.01	0.1	0.5	1	1.5	2	3
0	71		65		63		52		
0.05			69		70		67		
0.1	61	72		73		71	50		
0.5	50	63	75	78	80	79	72	63	
BP1				82	85	82			
2	36	55	70		74		71	50	
4			33		70		60		
5									

도면16

종류	첨가제		BP L BOB	초기용량	초기 전지두께	용량 보존율	두께 증가분	회복률
	양	단위						
실시예112	VC	0	1	1	601	4.12	93	1.5
실시예121	VC	0.1	1	1	601	4.10	94	1.3
실시예122	VC	0.5	1	1	602	4.08	95	1.4
실시예123	VC	1.0	1	1	605	4.06	96	1.4
실시예124	VC	2.0	1	1	600	4.08	94	1.4
비교예60	VC	3.0	1	1	594	4.09	94	2.4
비교예61	VC	5.0	1	1	591	4.11	93	3.1
실시예125	VEC	1.0	1	1	604	4.06	94	1.3
실시예126	VC+VEC	0.5+0.5	1	1	606	4.06	95	1.2
실시예127	PhEC	1.0	1	1	604	4.06	92	1.4
실시예128	무수호박산	1.0	1	1	603	4.06	94	1.4
비교예24	VC	0	1	0	600	4.12	43	1.8
비교예51	VC	0	0	1	600	4.12	57	2.9

도면17

	방향족화합물		LiBOB	VC	초기용량	초기전지두께	용량보증율	두께증가분	회복률
	종류	첨가량							
실시예112	BP	1	1	0	601	4.12	93	1.5	85
실시예129	CHB	1	1	0	601	4.12	93	0.9	86
실시예130	2, 4FA	1	1	0	600	4.12	92	1.0	83
실시예131	2FBP	1	1	0	601	4.12	86	1.0	81
실시예132	TAB	1	1	0	601	4.12	84	1.5	79
실시예133	TOL	1	1	0	601	4.12	88	1.3	89
실시예134	EB	1	1	0	601	4.12	82	1.1	82
실시예135	4FDPE	1	1	0	599	4.12	88	1.3	78
실시예136	TPP	1	1	0	602	4.12	89	0.7	90
실시예123	BP	1	1	0	605	4.06	96	1.4	89
실시예137	CHB	1	1	0	608	4.06	94	1.1	92
실시예138	2, 4FA	1	1	0	607	4.06	90	1.1	88
실시예139	2FBP	1	1	1	605	4.06	94	1.0	91
실시예140	TAB	1	1	1	608	4.06	91	1.3	87
실시예141	TOL	1	1	1	609	4.06	95	1.2	92
실시예142	EB	1	1	1	609	4.06	91	1.1	87
실시예143	4FDPE	1	1	1	609	4.06	91	1.2	91
실시예144	TPP	1	1	1	609	4.06	96	0.9	93

도면18

	용매조성	첨가제	초기용량	초기전지두께	용량보증률	두께증가분율	회복률
실시예 123	EC : EMC (3 : 7) +LiPF ₆ (1. 1M)	VC (1%) +BP (1%) +LiBOB (1%)	605	4. 06	96. 1.	4. 89	
실시예 145	EC : DEC (3 : 7) +LiPF ₆ (1. 1M)	VC (1%) +BP (1%) +LiBOB (1%)	605	4. 06	94. 1.	3. 92	
실시예 146	EC : DMC (3 : 7) +LiPF ₆ (1. 1M)	VC (1%) +BP (1%) +LiBOB (1%)	609	4. 06	92. 1.	7. 82	
실시예 147	EC : EMC : DEC (3 : 5 : 2) +LiPF ₆ (1. 1M)	VC (1%) +BP (1%) +LiBOB (1%)	608	4. 06	94. 1.	3. 90	
실시예 148	EC : EMC (3 : 7) +LiPF ₆ (1. 5M)	VC (1%) +BP (1%) +LiBOB (1%)	610	4. 06	94. 1.	8. 90	
실시예 149	EC : EMC (3 : 7) +LiPF ₆ (0. 7M)	VC (1%) +BP (1%) +LiBOB (1%)	595	4. 06	93. 1.	1. 94	
실시예 150	EC : PC : EMC (2 : 1 : 7) +LiPF ₆ (1. 1M)	VC (1%) +BP (1%) +LiBOB (1%)	607	4. 06	94. 1.	3. 90	

도면19

양극활물질	전해액	초기 용량	초기 전지두께	용량 보존율	구체화율	증기률
실시예123 LiCoO ₂	EC:EMC(3:7)+LiPF ₆ (1.1M) +VC(1%)+BP(1%) +LiBOB(1%)	605	4.06	96.1.4	-	89
실시예151 LiNiO ₂	EC:EMC(3:7)+LiPF ₆ (1.1M) +VC(1%)+BP(1%) +LiBOB(1%)	610	4.06	85.1.8	-	85
실시예152 LiMn ₂ O ₄	EC:EMC(3:7)+LiPF ₆ (1.1M) +VC(1%)+BP(1%) +LiBOB(1%)	600	4.06	83.1.0	-	81
실시예153 LiNi _{0.4} Co _{0.3} Mn _{0.3} O ₂	EC:EMC(3:7)+LiPF ₆ (1.1M) +VC(1%)+BP(1%) +LiBOB(1%)	610	4.06	92.1.1	-	90
비교예51 LiCoO ₂	EC:EMC(3:7)+LiPF ₆ (1.1M) +LiBOB(1%)	600	4.12	57.2.9	-	63
비교예62 LiNiO ₂	EC:EMC(3:7)+LiPF ₆ (1.1M) +LiBOB(1%)	605	4.12	42.4.4	-	41
비교예63 LiMn ₂ O ₄	EC:EMC(3:7)+LiPF ₆ (1.1M) +LiBOB(1%)	595	4.12	39.2.1	-	47
비교예64	EC:EMC(3:7)+LiPF ₆ (1.1M) +LiBOB(1%)	600	4.12	58.2.5	-	51