

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2018년 1월 25일 (25.01.2018) **WIPO | PCT**



(10) 국제공개번호

WO 2018/016767 A1

(51) 국제특허분류:

H01M 10/0569 (2010.01) *H01M 4/525* (2010.01)
H01M 10/0567 (2010.01) *H01M 4/587* (2010.01)
H01M 10/0525 (2010.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2017/006970

(22) 국제출원일: 2017년 6월 30일 (30.06.2017)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2016-0093506 2016년 7월 22일 (22.07.2016) KR

(71) 출원인: 삼성에스디아이(주) (SAMSUNG SDI CO., LTD.) [KR/KR]; 17084 경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20, Gyeonggi-do (KR).

(72) 발명자: 박혜진 (PARK, Hyejin); 17084 경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20, Gyeonggi-do (KR). 조인행 (CHO, Inhaeng); 17084 경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20, Gyeonggi-do (KR). 김상훈 (KIM, Sanghoon); 17084 경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20, Gyeonggi-do (KR). 신우철 (SHIN, Woo Cheol); 17084 경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20, Gyeonggi-do (KR).

(74) 대리인: 팬코리아특허법인 (PANKOREA PATENT AND LAW FIRM); 06234 서울시 강남구 논현로85길 70 13F, Seoul (KR).

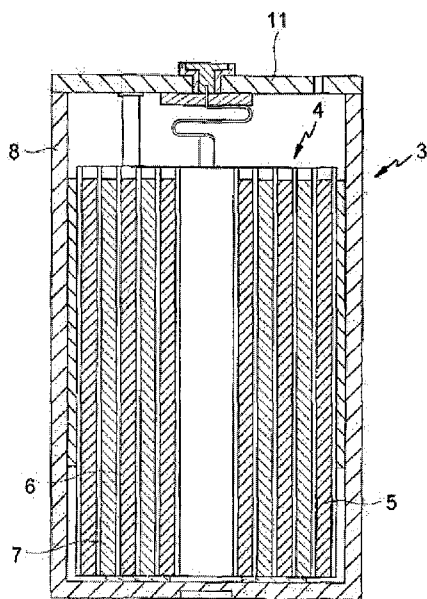
(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(54) Title: LITHIUM SECONDARY BATTERY ELECTROLYTE AND LITHIUM SECONDARY BATTERY COMPRISING SAME

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

【도 1】



(57) Abstract: The present disclosure relates to a lithium secondary battery electrolyte and a lithium secondary battery comprising the lithium secondary battery electrolyte, which comprises: a non-aqueous organic solvent including a branched ester-based solvent represented by formula 1; and a lithium salt.

(57) 요약서: 본 기재는 화학식 1로 표시되는 분지형 에스테르계 용매를 포함하는 비수성 유기 용매; 및 리튬염을 포함하는 리튬 이차 전지용 전해질, 및 상기 리튬 이차 전지용 전해질을 포함하는 리튬 이차 전지에 관한 것이다.

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

【명세서】

【발명의 명칭】

리튬 이차 전지용 전해질 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지

【기술분야】

5 본 기재는 리튬 이차 전지용 전해질 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지에 관한 것이다.

【배경기술】

최근 휴대용 소형 전자기기의 전원으로서 각광받고 있는 리튬 이차 전지는 유기 전해질을 사용함에 따라, 기존의 알칼리 수용액을 사용한 전지보다 2배 이상의
10 높은 방전 전압을 나타내며, 그 결과 높은 에너지 밀도를 나타내는 전지이다.

리튬 이차 전지의 음극 활물질로는 리튬의 삽입/탈리가 가능한 인조 흑연, 천연 흑연, 하드 카본을 포함한 다양한 형태의 탄소계 재료가 적용되어 왔다.

양극 활물질로는 칼코게나이드(chalcogenide) 화합물이 주로 사용되고 있으며, 그 예로 LiCoO_2 , LiMn_2O_4 , LiNiO_2 , $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ ($0 < x < 1$), LiMnO_2 등의 복합 금속
15 산화물들이 연구되고 있다.

전해질로는 에틸렌카보네이트, 디메틸카보네이트, 디에틸카보네이트 등의 비수성 용매에 리튬염이 용해된 것을 사용하고 있다.

리튬 이차 전지의 초기 충전시 양극인 리튬-전이 금속 산화물로부터 나온 리튬 이온이 음극인 탄소 전극으로 이동하여 탄소에 인터칼레이션된다. 이때
20 리튬은 반응성이 강하므로 탄소 전극과 반응하여 Li_2CO_3 , LiO , LiOH 등을 생성시켜 음극의 표면에 피막을 형성한다. 이러한 피막을 SEI(solid electrolyte interface) 필름이라고 한다. 충전 초기에 형성된 SEI 필름은 충·방전 중 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
25 용매화(solvation)시켜 함께 이동하는 분자량이 큰 전해질의 유기 용매들이 탄소 음극에 함께 코-인터칼레이션되어 탄소 음극의 구조를 붕괴시키는 것을 막아 주는 역할을 한다. 일단 SEI 필름이 형성되고 나면, 리튬 이온은 다시 탄소 음극이나 다른 물질과 부반응을 하지 않게 되어 리튬 이온의 양이 가역적으로 유지된다.

그러나 카보네이트계 유기 용매를 사용하는 전지에서는 SEI 필름 형성 반응
30 중 카보네이트계 유기 용매의 분해로 인하여 전지 내부에 가스가 발생하는

문제점이 있다. 이러한 가스로는 비수성 유기 용매와 음극 활물질의 종류에 따라 H_2 , CO , CO_2 , CH_4 , CH_2 , C_2H_6 , C_3H_8 , C_3H_6 등이 될 수 있다. 전지 내부의 가스 발생으로 인하여 충전시 전지의 두께가 팽창되고, 또한 만충전 상태에서의 고온방치 시 SEI 필름은 시간이 경과함에 따라 증가된 전기화학적 에너지와 열에너지에 의해 서서히 붕괴되어, 주위의 전해질이 노출된 새로운 음극 표면과 반응하는 부반응을 지속적으로 일으키게 된다. 이때의 계속적인 기체발생으로 인하여 전지 내부의 내압이 상승하게 된다.

이에 SEI 필름 형성 반응을 변화시켜 내압 상승을 억제하며, 동시에 고온 방치시의 용량 유지율을 향상시킬 수 있는 새로운 전해질 조성의 개발이 요구되고 있다.

【발명의 내용】

【해결하려는 과제】

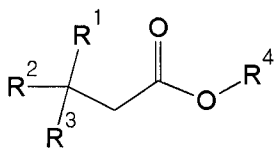
본 발명의 일 구현예는 고전압, 고온 방치 특성이 우수한 리튬 이차 전지용 전해질을 제공하는 것이다.

본 발명의 다른 일 구현예는 상기 리튬 이차 전지용 전해질을 포함하는 리튬 이차 전지를 제공하는 것이다.

【과제의 해결 수단】

본 발명의 일 구현예는 하기 화학식 1로 표시되는 분지형 에스테르계 용매를 포함하는 비수성 유기 용매; 및 리튬염을 포함하는 리튬 이차 전지용 전해질을 제공한다.

[화학식 1]

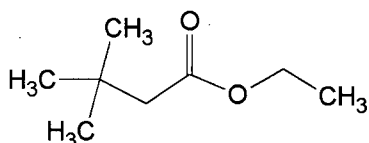


상기 화학식 1에서,

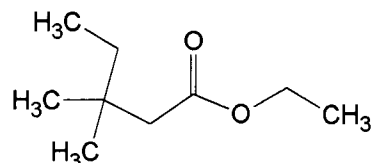
R^1 내지 R^4 는 동일하거나 서로 상이하며 각각 독립적으로 C1 내지 C5 선형 또는 분지형 알킬기이다.

상기 화학식 1로 표시되는 분지형 에스테르계 용매는 하기 화학식 2-1로 표시되는 화합물 내지 하기 화학식 2-8로 표시되는 화합물 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.

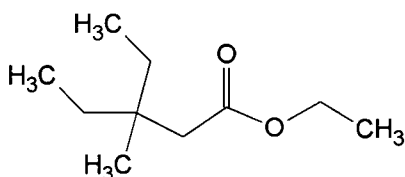
[화학식 2-1]



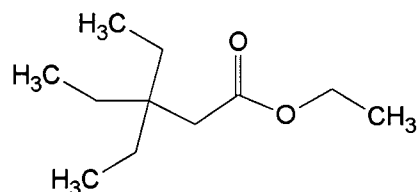
[화학식 2-2]



[화학식 2-3]

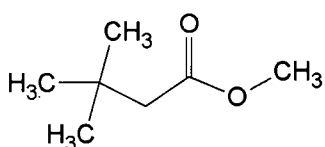


[화학식 2-4]

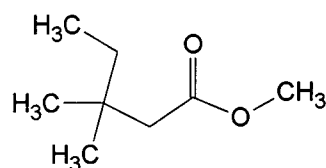


5

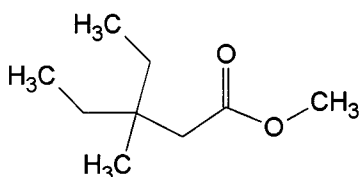
[화학식 2-5]



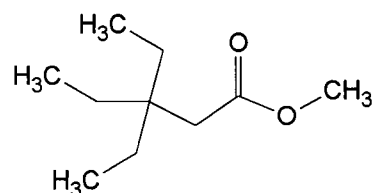
[화학식 2-6]



[화학식 2-7]



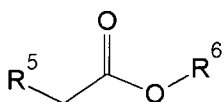
[화학식 2-8]



상기 비수성 유기 용매는 카보네이트계 용매, 하기 화학식 3으로 표시되는

- 0 선형 에스테르계 용매 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 용매를 더 포함할 수 있다.

[화학식 3]



상기 화학식 3에서,

- 5 R^5 및 R^6 은 동일하거나 서로 상이하며 각각 독립적으로 C1 내지 C5 선형 알킬기이다.

상기 카보네이트계 용매는 디메틸카보네이트(DMC), 디에틸카보네이트(DEC), 디프로필카보네이트(DPC), 메틸프로필카보네이트(MPC), 에틸프로필카보네이트(EPC), 메틸에틸카보네이트(MEC), 에틸메틸카보네이트(EMC), 에틸렌카보네이트(EC),

- 0 프로필렌카보네이트(PC), 부틸렌카보네이트(BC) 및 이들의 조합으로 이루어진

군으로부터 선택될 수 있다.

상기 화학식 3으로 표시되는 선형 에스테르계 용매는 메틸아세테이트, 에틸아세테이트, n-프로필아세테이트, 메틸프로피오네이트, 에틸프로피오네이트, n-프로필프로피오네이트, 메틸부타노에이트, 에틸부타노에이트, n-프로필부타노에이트
5 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.

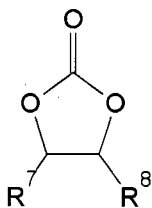
상기 비수성 유기 용매는 상기 비수성 유기 용매 총량에 대하여, 상기 화학식 1로 표시되는 분지형 에스테르계 용매를 약 10 중량% 내지 약 40 중량%로 포함할 수 있다

상기 비수성 유기 용매는 상기 화학식 1로 표시되는 분지형 에스테르계 용매,
0 상기 카보네이트계 용매 및 상기 하기 화학식 3으로 표시되는 선형 에스테르계 용매를 포함할 수 있으며, 이때 상기 화학식 1로 표시되는 분지형 에스테르계 용매 100 중량부에 대하여, 상기 카보네이트계 용매를 약 100 중량부 내지 약 400 중량부, 상기 화학식 3으로 표시되는 선형 에스테르계 용매를 약 50 중량부 내지 약 150 중량부로 포함할 수 있다.

5 상기 리튬 이차 전지용 전해질은 리튬 이차 전지용 전해질 첨가제를 더 포함할 수 있다.

상기 리튬 이차 전지용 전해질 첨가제는 하기 화학식 5로 표시되는 에틸렌카보네이트계 화합물, 알칸술통, 비닐렌카보네이트 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.

0 [화학식 5]



상기 화학식 5에서,

R^7 및 R^8 은 동일하거나 서로 상이하며 각각 독립적으로 수소, 할로젠, 시아노기(CN), 니트로기(NO_2), 비닐기(vinyl) 및 불소화된 C1 내지 C5의 선형 또는
5 분지형 알킬기로 이루어진 군에서 선택되며, 단 R^7 과 R^8 이 모두 수소는 아니다.

상기 알칸술통은 1,3-프로판술통, 부탄술통, 1,3-(1-프로펜술통) 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.

상기 리튬 이차 전지용 전해질은 리튬 이차 전지용 전해질 총 중량에 대하여, 상기 리튬 이차 전지용 전해질 첨가제를 약 6 중량% 내지 약 13 중량%로 포함할 수 있다.

상기 리튬 이차 전지용 전해질은 상기 리튬 이차 전지용 전해질 첨가제로

- 5 플루오로에틸렌카보네이트(FEC), 1,3-프로판술폰(1,3-PS) 및 비닐에틸렌카보네이트(VEC)을 포함할 수 있다.

이때, 상기 리튬 이차 전지용 전해질 첨가제는 상기 비닐에틸렌카보네이트(VEC) 100중량부에 대하여, 상기

- 10 플루오로에틸렌카보네이트(FEC)를 약 1,000 중량부 내지 약 2,000 중량부, 상기 1,3-프로판술폰을 약 100 중량부 내지 약 500 중량부로 포함할 수 있다.

본 발명의 다른 일 구현에는 양극 활물질을 포함하는 양극; 음극 활물질을 포함하는 음극; 및 상기 리튬 이차 전지용 전해질을 포함하는 리튬 이차 전지를 제공한다.

상기 양극 활물질은 하기 화학식들로 표시되는 화합물 중에서 선택될 수

- 15 있다. $\text{Li}_a\text{A}_{1-b}\text{D}_b\text{E}_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$ 이다); $\text{Li}_a\text{G}_{1-b}\text{D}_b\text{O}_{2-c}\text{E}_c$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$ 이다); $\text{LiG}_{2-b}\text{D}_b\text{O}_{4-c}\text{E}_c$ (상기 식에서, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$ 이다); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{D}_c\text{E}_\alpha$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < \alpha \leq 2$ 이다); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{D}_c\text{O}_{2-\alpha}\text{J}_\alpha$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < \alpha < 2$ 이다); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{D}_c\text{O}_{2-\alpha}\text{J}_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < \alpha < 2$ 이다); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Mn}_b\text{D}_c\text{E}_\alpha$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < \alpha \leq 2$ 이다); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Mn}_b\text{D}_c\text{O}_{2-\alpha}\text{J}_\alpha$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < \alpha < 2$ 이다); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Mn}_b\text{D}_c\text{O}_{2-\alpha}\text{J}_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < \alpha < 2$ 이다); $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{G}_c\text{L}_d\text{O}_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.9$, $0 \leq c \leq 0.5$, $0.001 \leq d \leq 0.2$ 이다); $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{G}_c\text{O}_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.9$, $0 \leq c \leq 0.5$ 이다);
 25 $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{Mn}_d\text{L}_e\text{O}_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.9$, $0 \leq c \leq 0.5$, $0 \leq d \leq 0.5$, $0.001 \leq e \leq 0.2$ 이다); $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{Mn}_d\text{O}_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.9$, $0 \leq c \leq 0.5$, $0 \leq d \leq 0.5$ 이다); $\text{Li}_a\text{NiL}_b\text{O}_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0.001 \leq b \leq 0.2$ 이다); $\text{Li}_a\text{CoL}_b\text{O}_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0.001 \leq b \leq 0.2$ 이다); $\text{Li}_a\text{MnL}_b\text{O}_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0.001 \leq b \leq 0.2$ 이다); $\text{Li}_a\text{Mn}_2\text{L}_b\text{O}_4$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0.001 \leq b \leq 0.2$ 이다); $\text{Li}_a\text{Mn}_2\text{O}_4$ (상기
 30 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$ 이다); MO_2 ; MS_2 ; LiMS_2 ; V_2O_5 ; LiV_2O_5 ; LiQO_2 ; LiNiVO_4 ;

$\text{Li}_{(3-f)}\text{T}_2(\text{PO}_4)_3$ (상기 식에서, $0 \leq f \leq 2$ 이다); $\text{Li}_{(3-f)}\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ (상기 식에서, $0 \leq f \leq 2$ 이다);
 LiFePO_4

상기 화학식들에 있어서, A는 Ni, Co, Mn 및 이들의 조합으로 이루어진
 군에서 선택되는 것이고, D는 Al, Ni, Co, Mn, Cr, Fe, Mg, Sr, V, 희토류 원소 및 이들의
 5 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것이고, E는 O, F, S, P 및 이들의 조합으로
 이루어진 군에서 선택되는 것이고, G는 Co, Mn 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서
 선택되는 것이고, J는 F, S, P 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것이고,
 L는 Mg, Ca, Sr, Ba, Ra, Sc, Y, Ti, Zr, Hf, Rf, V, Nb, Ta, Db, Cr, Mo, W, Sg, Tc, Re, Bh, Fe, Ru,
 Os, Hs, Rh, Ir, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, B, Al, Ga, In, Tl, Si, Ge, Sn, P, As, Sb, Bi, S, Se, Te,
 10 Po, Mn, La, Ce 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 전이 금속 또는
 란탄족 원소이고, M는 Ti, Mo, Mn 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는
 것이고, Q는 Cr, V, Fe, Sc, Ti, Y 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는
 것이고, T는 V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는
 것이다.

15 구체적으로는 상기 양극 활물질은 LiCoO_2 일 수 있다.

상기 음극 활물질은 흑연일 수 있다.

상기 리튬 이차 전지는 충전 전압이 약 4.3V 이상인 것일 수 있다.

구체적으로는 상기 리튬 이차 전지는 충전 전압이 약 4.4V 내지 약 4.5 V인
 것일 수 있다.

20 기타 본 발명의 구현예들의 구체적인 사항은 이하의 상세한 설명에 포함되어
 있다.

【발명의 효과】

본 발명의 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지용 전해질은 고전압, 고온에서의
 방치 특성을 개선함으로써, 이를 포함하는 리튬 이차 전지의 고전압, 고온에서의
 25 방치 특성을 향상시킬 수 있다.

【도면의 간단한 설명】

도 1은 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지를 보여주는 개략도이다.

도 2는 실시예 1, 비교예 1 및 비교예 4에서 제조한 리튬 이차 전지에 대한
 방전 용량의 변화를 나타낸 그래프이다.

30 도 3은 실시예 1, 비교예 1 및 비교예 4에서 제조한 리튬 이차 전지에 대한

잔존 용량의 변화를 나타낸 그래프이다.

도 4는 실시예 1, 비교예 1 및 비교예 4에서 제조한 리튬 이차 전지의 두께 변화를 나타낸 그래프이다.

도 5는 실시예 1, 비교예 1 및 비교예 4에서 제조한 리튬 이차 전지의 내부 저항 변화를 나타낸 그래프이다.

【발명을 실시하기 위한 구체적인 내용】

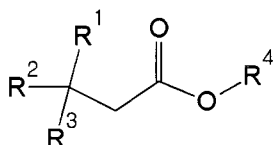
이하, 본 발명의 구현예를 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이는 예시로서 제시되는 것으로, 이에 의해 본 발명이 제한되지는 않으며 본 발명은 후술할 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다.

본 명세서에서 특별한 언급이 없는 한, “알킬기”란 C1 내지 C5 선형 또는 분지형 알킬기를 의미하고, 구체적으로는 C1 내지 C3 선형 또는 분지형 알킬기를 의미하고, 더욱 구체적으로는 C1 또는 C2 알킬기를 의미한다.

또한, 본 명세서에서 특별한 언급이 없는 한, “조합”이란 혼합 또는 합금을 의미한다.

본 발명의 일 구현예에 따르면 하기 화학식 1로 표시되는 분지형 에스테르계 용매를 포함하는 비수성 유기 용매; 및 리튬염을 포함하는 리튬 이차 전지용 전해질을 제공한다.

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

R^1 내지 R^4 는 동일하거나 서로 상이하며 각각 독립적으로 C1 내지 C5 선형 또는 분지형 알킬기이고, 구체적으로는 C1 내지 C3 선형 또는 분지형 알킬기일 수 있으며, 더욱 구체적으로는 C1 또는 C2 알킬기일 수 있다.

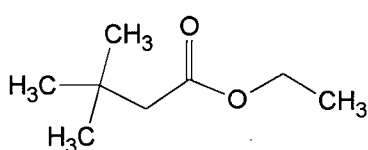
상기 비수성 유기 용매는 리튬 이차 전지의 전기화학적 반응에 관여하는 이온들이 이동할 수 있는 매질 역할을 한다.

상기 리튬 이차 전지용 전해질이 상기 화학식 1로 표시되는 분지형 에스테르계 용매를 포함하는 비수성 유기 용매를 포함하는 경우, 상기 화학식 1로 표시되는 분지형 에스테르계 용매의 벌키한 측쇄가 친핵체의 공격으로부터

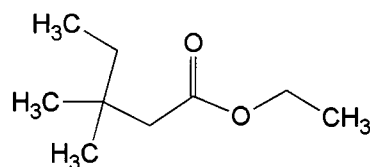
알파-탄소를 보호하여 부반응을 방지하고, 고전압에서 충·방전 시에도 비수성 유기 용매의 분해를 억제하여 리튬 이차 전지의 두께 팽창률 및 내부저항(IR) 증가율을 저감시키며, 리튬 이차 전지의 용량 특성 및 수명 특성을 효과적으로 개선할 수 있다.

- 5 구체적으로는 상기 화학식 1로 표시되는 분지형 에스테르계 용매는 하기 화학식 2-1로 표시되는 화합물 내지 하기 화학식 2-8로 표시되는 화합물 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있으나, 상기 화학식 1로 표시되는 분지형 에스테르계 용매가 이에 한정되는 것은 아니다.

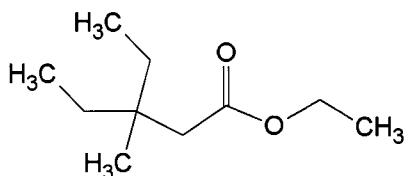
[화학식 2-1]



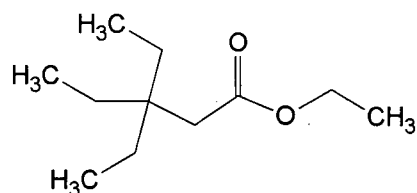
[화학식 2-2]



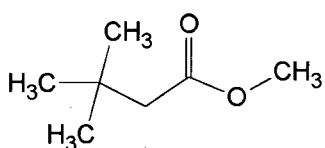
[화학식 2-3]



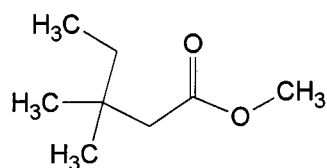
[화학식 2-4]



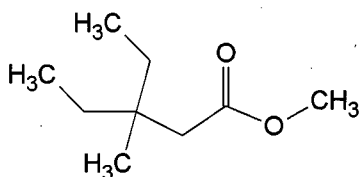
[화학식 2-5]



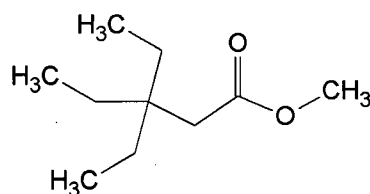
[화학식 2-6]



[화학식 2-7]

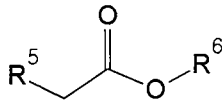


[화학식 2-8]



상기 비수성 유기 용매는 상기 화학식 1로 표시되는 분지형 에스테르계 용매 외에도 카보네이트계 용매, 하기 화학식 3으로 표시되는 선형 에스테르계 용매 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 용매를 더 포함할 수 있다.

[화학식 3]



상기 화학식 3에서,

R^5 및 R^6 은 동일하거나 서로 상이하며 각각 독립적으로 C1 내지 C5 선형

- 5 알킬기이고, 구체적으로는 C1 내지 C3 선형 알킬기일 수 있으며, 더욱 구체적으로는 C1 또는 C2 알킬기일 수 있다.

상기 카보네이트계 용매로는 디메틸카보네이트(DMC),

디에틸카보네이트(DEC), 디프로필카보네이트(DPC), 메틸프로필카보네이트(MPC),

에틸프로필카보네이트(EPC), 메틸에틸카보네이트(MEC), 에틸메틸카보네이트(EMC),

- 10 에틸렌카보네이트(EC), 프로필렌카보네이트(PC), 부틸렌카보네이트(BC) 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것이 사용될 수 있다.

상기 화학식 3으로 표시되는 선형 에스테르계 용매로는 메틸아세테이트,

에틸아세테이트, n-프로필아세테이트, 메틸프로피오네이트, 에틸프로피오네이트(EP),

n-프로필프로피오네이트, 메틸부타노에이트, 에틸부타노에이트, n-프로필부타노에이트

- 15 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것이 사용될 수 있다.

상기 비수성 유기 용매가 상기 화학식 1로 표시되는 분지형 에스테르계 용매 외에도 상기 카보네이트계 용매, 상기 화학식 3으로 표시되는 선형 에스테르계 용매 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 용매를 더 포함하는 경우, 이온 전도성을 효과적으로 개선할 수 있다.

- 20 상기 비수성 유기 용매는 상기 비수성 유기 용매 총량에 대하여, 상기 화학식 1로 표시되는 분지형 에스테르계 용매를 약 10 중량% 내지 약 40 중량%로 포함할 수 있고, 구체적으로는 약 10 중량% 내지 약 30 중량%, 더욱 구체적으로는 약 15 중량% 내지 약 20 중량%로 포함할 수 있다. 상기 비수성 유기 용매가 상기 화학식 1로 표시되는 분지형 에스테르계 용매를 상기 범위 내로 포함하는 경우,
- 25 부반응을 효과적으로 방지하고, 고전압에서 충·방전 시에 비수성 유기 용매의 분해를 효과적으로 억제하여 리튬 이차 전지의 두께 팽창률 및 내부저항(IR) 증가율을 효과적으로 저감시키며, 리튬 이차 전지의 용량 특성 및 수명 특성을 더욱 효과적으로 개선할 수 있다.

상기 비수성 유기 용매가 상기 화학식 1로 표시되는 분지형 에스테르계 용매,

- 상기 카보네이트계 용매 및 상기 화학식 3으로 표시되는 선형 에스테르계 용매를 포함하는 경우, 상기 비수성 유기 용매는 상기 화학식 1로 표시되는 분지형 에스테르계 용매 100 중량부에 대하여, 상기 카보네이트계 용매를 약 100 중량부 내지 약 400 중량부, 구체적으로는 약 150 중량부 내지 약 350 중량부, 더욱
- 5 구체적으로는 약 200 중량부 내지 약 300 중량부로 포함할 수 있고, 상기 화학식 3으로 표시되는 선형 에스테르계 용매를 약 50 중량부 내지 약 150 중량부, 구체적으로는 약 75 중량부 내지 약 150 중량부로, 더욱 구체적으로는 약 75 중량부 내지 약 100 중량부로 포함할 수 있다. 상기 비수성 유기 용매의 조성이 상기 범위 내인 경우, 고전압에서 충·방전 시에 비수성 유기 용매의 분해를 효과적으로
- 10 억제하여 리튬 이차 전지의 두께 팽창률 및 내부저항(IR) 증가율을 효과적으로 저감시키고, 리튬 이차 전지의 용량 특성 및 수명 특성을 더욱 효과적으로 개선할 수 있다.

- 상기 비수성 유기 용매는 경우에 따라, 환형 에스테르계 용매, 에테르계 용매, 케톤계 용매, 알코올계 용매, 비양성자성 용매 또는 방향족 탄화수소계 용매를 더
- 15 포함할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

상기 환형 에스테르계 용매로는 γ -부티로락톤(γ -butyrolactone), 데카놀라이드(decanolide), 발레로락톤(valerolactone), 메발로노락톤(mevalonolactone), 카프로락톤(caprolactone) 등이 사용될 수 있다.

- 상기 에테르계 용매로는 디메틸 에테르, 디부틸 에테르, 테트라글라이м, 디글라이м, 디메톡시에탄, 2-메틸테트라히드로퓨란, 테트라히드로퓨란(THF) 등이
- 20 사용될 수 있다.

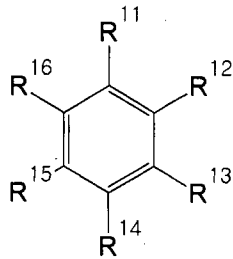
상기 케톤계 용매로는 시클로헥사논 등이 사용될 수 있다.

상기 알코올계 용매로는 에틸알코올, 이소프로필알코올 등이 사용될 수 있다.

- 또한, 상기 비양성자성 용매로는 R-CN(R은 C2 내지 C20의 선형, 분지형, 또는 환형의 탄화수소기이며, 이중결합, 방향족 고리 또는 에테르 결합을 포함할 수
- 25 있다) 등의 니트릴류, 디메틸포름아미드(DMF), 디메틸아세트아미드(DMAC) 등의 아미드류, 1,3-디옥솔란 등의 디옥솔란류, 술폴란(sulfolane)류, 사이클로헥산 등의 사이클로알칸류 등이 사용될 수 있다.

- 상기 방향족 탄화수소계 용매로는 하기 화학식 4로 표시되는 방향족
- 30 탄화수소계 화합물이 사용될 수 있다.

[화학식 4]



상기 화학식 4에서,

- R¹¹ 내지 R¹⁶은 동일하거나 서로 상이하며 각각 독립적으로 수소, 할로젠, C1 내지 C10 알킬기, C1 내지 C10 할로알킬기 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것이다.

- 상기 방향족 탄화수소계 용매의 구체적인 예로는 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 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것을 들 수 있다.

- 상기 비수성 유기 용매에 더 포함되는 용매들은 단독으로 또는 하나 이상 혼합하여 사용할 수 있으며, 하나 이상 혼합하여 사용하는 경우의 혼합 비율은 목적하는 전지 성능에 따라 적절하게 조절할 수 있고, 이는 당해 분야에 종사하는 사람들에게는 널리 이해될 수 있다.

- 상기 리튬염은 상기 비수성 유기 용매에 용해되어, 리튬 이차 전지 내에서 리튬 이온의 공급원으로 작용하여 리튬 이차 전지의 작동을 가능하게 하고, 양극과 음극 사이의 리튬 이온의 이동을 촉진하는 역할을 한다. 또한, 상기 리튬염은 또한 지지(supporting) 전해염으로 작용할 수 있다.

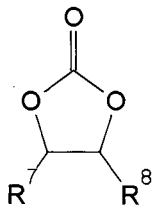
상기 리튬염은 LiPF_6 , LiBF_4 , LiSbF_6 , LiAsF_6 , LiCF_3SO_3 , $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$,
 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$, $\text{LiN}(\text{SO}_3\text{C}_2\text{F}_5)_2$, $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$, LiClO_4 , LiAlO_4 , LiAlO_2 , LiAlCl_4 ,
 $\text{LiN}(\text{C}_x\text{F}_{2x+1}\text{SO}_2)(\text{C}_y\text{F}_{2y+1}\text{SO}_2)$ (여기서, x 및 y 는 자연수임), LiCl , LiI , $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ [리튬
비스(옥살레이트) 보레이트(lithium bis(oxalato) borate, LiBOB)] 및 이들의 조합에서
5 선택되는 하나를 포함할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

상기 리튬염의 농도는 약 0.1 M 내지 약 2.0 M, 구체적으로는 약 0.5 M 내지
약 2.0 M 범위 내에서 사용하는 것이 좋다. 상기 리튬염의 농도가 상기 범위 내인
경우 전해질이 적절한 전도도 및 점도를 가지므로 우수한 전해질 성능을 나타낼 수
있고, 리튬 이온이 효과적으로 이동할 수 있다.

상기 리튬 이차 전지용 전해질은 전지 수명을 향상시키기 위하여 리튬 이차
전지용 전해질 첨가제를 더 포함할 수 있다.

상기 리튬 이차 전지용 전해질 첨가제는 하기 화학식 5로 표시되는
에틸렌카보네이트계 화합물, 알칸술통, 비닐렌카보네이트 및 이들의 조합으로
이루어진 군으로부터 선택되는 것일 수 있다.

[화학식 5]



상기 화학식 5에서,

R^7 및 R^8 은 동일하거나 서로 상이하며 각각 독립적으로 수소, 할로젠,
시아노기(CN), 니트로기(NO_2), 비닐기(vinyl) 및 불소화된 C1 내지 C5의 선형 또는
0 분지형 알킬기로 이루어진 군에서 선택되며, 단 R^7 과 R^8 이 모두 수소는 아니다.

상기 화학식 5로 표시되는 에틸렌카보네이트계 화합물은
디플루오로에틸렌카보네이트, 클로로에틸렌카보네이트, 디클로로에틸렌카보네이트,
브로모에틸렌카보네이트, 디브로모에틸렌카보네이트, 니트로에틸렌카보네이트,
시아노에틸렌카보네이트, 플루오로에틸렌카보네이트(FEC),
5 비닐에틸렌카보네이트(VEC) 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것일 수
있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

상기 알칸술통은 1,3-프로판술통(1,3-PS), 부탄술통, 1,3-(1-프로펜술통) 및

이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

상기 리튬 이차 전지용 전해질은 리튬 이차 전지용 전해질 총 중량에 대하여, 상기 리튬 이차 전지용 전해질 첨가제를 약 6 중량% 내지 약 13 중량%로 포함할 수 있고, 구체적으로는 약 6 중량% 내지 약 10 중량%로, 더욱 구체적으로는 약 8 중량% 내지 약 9.5 중량%로 포함할 수 있다. 상기 리튬 이차 전지용 전해질 첨가제의 사용량이 상기 범위 내인 경우, 리튬 이차 전지의 수명 특성을 효과적으로 개선할 수 있다.

구체적으로는 상기 리튬 이차 전지용 전해질은 상기 리튬 이차 전지용 전해질 첨가제로 플루오로에틸렌카보네이트(FEC), 1,3-프로판술포(1,3-PS) 및 비닐에틸렌카보네이트(VEC)를 포함할 수 있다. 상기 리튬 이차 전지용 전해질이 상기 조성의 리튬 이차 전지용 전해질 첨가제를 포함하는 경우, 수명 특성을 개선할 수 있고, 리튬 이차 전지의 두께 팽창률을 저감할 수 있다.

이때, 상기 리튬 이차 전지용 전해질 첨가제는 상기 비닐에틸렌카보네이트(VEC) 100중량부에 대하여, 상기 플루오로에틸렌카보네이트(FEC)를 약 1,000 중량부 내지 약 2,000 중량부, 구체적으로는 약 1,000 중량부 내지 약 1,400 중량부, 더욱 구체적으로는 약 1,200 중량부 내지 약 1,400 중량부로 포함하여 사용할 수 있고, 상기 1,3-프로판술포를 약 100 중량부 내지 약 500 중량부, 구체적으로는 약 200 중량부 내지 약 500 중량부, 더욱 구체적으로는 약 400 중량부 내지 약 500 중량부로 포함하여 사용할 수 있다. 상기 리튬 이차 전지용 전해질 첨가제에서 각 구성성분의 함량비가 상기 범위 내인 경우, 수명 특성을 효과적으로 개선할 수 있다.

본 발명의 다른 일 구현예는 양극 활물질을 포함하는 양극; 음극 활물질을 포함하는 음극; 및 상기 리튬 이차 전지용 전해질을 포함하는 리튬 이차 전지를 제공한다.

상기 양극은 양극 집전체 및 상기 양극 집전체에 형성되는 양극 활물질 층을 포함하며, 상기 양극 활물질 층은 양극 활물질을 포함한다.

상기 양극 활물질로는 리튬의 가역적인 인터칼레이션 및 디인터칼레이션이 가능한 화합물(리티에이티드 인터칼레이션 화합물)을 사용할 수 있다.

구체적으로는 상기 양극 활물질로는 하기 화학식 중 어느 하나로 표현되는

화합물을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

$\text{Li}_a\text{A}_{1-b}\text{D}_b\text{E}_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$ 이다); $\text{Li}_a\text{G}_{1-b}\text{D}_b\text{O}_{2-c}\text{E}_c$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$ 이다); $\text{LiG}_{2-b}\text{D}_b\text{O}_{4-c}\text{E}_c$ (상기 식에서, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$ 이다); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{D}_c\text{E}_\alpha$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < \alpha < 2$ 이다); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{D}_c\text{O}_{2-\alpha}\text{J}_\alpha$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < \alpha < 2$ 이다); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{D}_c\text{O}_{2-\alpha}\text{J}_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < \alpha < 2$ 이다); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Mn}_b\text{D}_c\text{E}_\alpha$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < \alpha \leq 2$ 이다); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Mn}_b\text{D}_c\text{O}_{2-\alpha}\text{J}_\alpha$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < \alpha < 2$ 이다); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Mn}_b\text{D}_c\text{O}_{2-\alpha}\text{J}_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < \alpha < 2$ 이다); $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{G}_c\text{L}_d\text{O}_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.9$, $0 \leq c \leq 0.5$, $0.001 \leq d \leq 0.2$ 이다); $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{G}_c\text{O}_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.9$, $0 \leq c \leq 0.5$ 이다); $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{Mn}_d\text{L}_e\text{O}_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.9$, $0 \leq c \leq 0.5$, $0 \leq d \leq 0.5$, $0.001 \leq e \leq 0.2$ 이다); $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{Mn}_d\text{O}_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.9$, $0 \leq c \leq 0.5$, $0 \leq d \leq 0.5$ 이다); $\text{Li}_a\text{NiL}_b\text{O}_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0.001 \leq b \leq 0.2$ 이다); $\text{Li}_a\text{CoL}_b\text{O}_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0.001 \leq b \leq 0.2$ 이다); $\text{Li}_a\text{MnL}_b\text{O}_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0.001 \leq b \leq 0.2$ 이다); $\text{Li}_a\text{Mn}_2\text{L}_b\text{O}_4$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0.001 \leq b \leq 0.2$ 이다); $\text{Li}_a\text{Mn}_2\text{O}_4$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$ 이다); MO_2 ; MS_2 ; LiMS_2 ; V_2O_5 ; LiV_2O_5 ; LiQO_2 ; LiNiVO_4 ; $\text{Li}_{(3-f)}\text{T}_2(\text{PO}_4)_3$ (상기 식에서, $0 \leq f \leq 2$ 이다); $\text{Li}_{(3-f)}\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ (상기 식에서, $0 \leq f \leq 2$ 이다); LiFePO_4

상기 화학식들에 있어서, A는 Ni, Co, Mn 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것이고, D는 Al, Ni, Co, Mn, Cr, Fe, Mg, Sr, V, 희토류 원소 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것이고, E는 O, F, S, P 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것이고, G는 Co, Mn 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것이고, J는 F, S, P 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것이고, L는 Mg, Ca, Sr, Ba, Ra, Sc, Y, Ti, Zr, Hf, Rf, V, Nb, Ta, Db, Cr, Mo, W, Sg, Tc, Re, Bh, Fe, Ru, Os, Hs, Rh, Ir, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, B, Al, Ga, In, Tl, Si, Ge, Sn, P, As, Sb, Bi, S, Se, Te, Po, Mn, La, Ce 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 전이 금속 또는 란탄족 원소이고, M는 Ti, Mo, Mn 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것이고, Q는 Cr, V, Fe, Sc, Ti, Y 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것이고, T는 V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는

것이다.

상기 양극 활물질의 더욱 구체적인 예로는 LiCoO_2 를 들 수 있다. 상기 양극 활물질로 LiCoO_2 를 포함하는 것을 사용하는 경우, 리튬 이차 전지의 고압, 고온에서의 방치 특성을 더욱 효과적으로 개선할 수 있다.

- 5 물론 상기 화합물 표면에 코팅층을 갖는 것도 사용할 수 있고, 또는 상기 화합물과 코팅층을 갖는 화합물을 혼합하여 사용할 수도 있다. 이 코팅층은 코팅 원소의 옥사이드, 히드록사이드, 코팅 원소의 옥시히드록사이드, 코팅 원소의 옥시카보네이트 및 코팅 원소의 히드록시카보네이트로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 코팅 원소 화합물을 포함할 수 있다. 이들 코팅층을 이루는
- 10 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 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것을 사용할 수 있다. 코팅층 형성 공정은 상기 화합물에 이러한 원소들을 사용하여 양극 활물질의 물성에 악영향을 주지 않는 방법으로 코팅할 수 있으면 어떠한 코팅 방법을 사용하여도 무방하고, 예로는 스프레이 코팅, 침지법
- 15 등을 들 수 있으며, 이에 대하여는 당해 분야에 종사하는 사람들에게 잘 이해될 수 있는 내용이므로 본 명세서에서 상세한 설명은 생략하기로 한다.

상기 양극 활물질 층은 또한 바인더 및 도전재를 포함할 수 있다.

- 상기 바인더는 양극 활물질 입자들을 서로 잘 부착시키고, 또한 양극 활물질을 전류 집전체에 잘 부착시키는 역할을 하며, 구체적인 예로는 폴리비닐알콜,
- 20 카르복시메틸셀룰로즈, 히드록시프로필셀룰로즈, 디아세틸셀룰로즈, 폴리비닐클로라이드, 카르복실화된 폴리비닐클로라이드, 폴리비닐플루오라이드, 에틸렌 옥사이드를 포함하는 폴리머, 폴리비닐피롤리돈, 폴리우레탄, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴플루오라이드, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 스티렌-부타디엔 러버, 아크릴레이티드 스티렌-부타디엔 러버, 에폭시 수지, 나일론
- 25 등을 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

- 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, Super-P(MMM사 제품), 아세틸렌 블랙, 케첸블랙, 하드 카본(hard carbon), 소프트 카본(soft carbon: 저온 소성
- 30 탄소), 탄소섬유 등의 탄소계 물질; 구리, 니켈, 알루미늄, 은 등의 금속 분말, 금속

섬유 등의 금속계 물질; 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 폴리머; 또는 이들의 혼합물을 포함하는 도전성 재료를 사용할 수 있다.

상기 양극 집전체로는 알루미늄(Al)을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

- 5 상기 음극은 집전체 및 상기 집전체 위에 형성된 음극 활물질 층을 포함하며, 상기 음극 활물질 층은 음극 활물질을 포함한다.

상기 음극 활물질로는 리튬 이온을 가역적으로 인터칼레이션/디인터칼레이션할 수 있는 물질, 리튬 금속, 리튬 금속의 합금, 리튬을 도프 및 탈도프할 수 있는 물질 또는 전이 금속 산화물을 포함한다.

- 10 상기 리튬 이온을 가역적으로 인터칼레이션/디인터칼레이션할 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, 린편상(flake), 구형 또는 섬유형의 천연 흑연 또는 인조 흑연과 같은 흑연을
15 들 수 있고, 상기 비정질 탄소의 예로는 소프트 카본 또는 하드 카본, 메조페이스 피치 탄화물, 소성된 코크스 등을 들 수 있다.

상기 리튬 금속의 합금으로는 리튬과 Na, K, Rb, Cs, Fr, Be, Mg, Ca, Sr, Si, Sb, Pb, In, Zn, Ba, Ra, Ge, Al, Sn, Ti, Ag, Cd, Ga, Bi 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 금속의 합금이 사용될 수 있다.

- 20 상기 리튬을 도프 및 탈도프할 수 있는 물질로는 Si, SiO_x ($0 < x < 2$), Si-Y 합금(상기 Y는 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 13족 내지 16족 원소, 전이금속, 희토류 원소 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 원소이며, Si은 아님), Sn, SnO_2 , Sn-C 복합체, Sn-Y(상기 Y는 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 13족 내지 16족 원소, 전이금속, 희토류 원소 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 원소이며,
25 Sn은 아님) 등을 들 수 있고, 이들 중 적어도 하나와 SiO_2 를 혼합하여 사용할 수도 있으며, 또한 이들의 표면에 카본을 증착하여 코팅시킨 것을 사용할 수도 있다.

상기 물질들의 표면에 카본을 코팅시키는 것은 상기 물질들의 존재 하에 에틸렌, 테트라히드로퓨란(THF), 시클로헥사논 등과 같은 유기물을 고온, 예를 들어 800℃ 이상, 및 진공에서 분해시킴으로써 이루어질 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

- 30 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 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.

상기 전이 금속 산화물로는 바나듐 산화물, 리튬 바나듐 산화물 등을 들 수 있다.

- 5 상기 음극 활물질의 더욱 구체적인 예로는 흑연을 들 수 있다. 상기 음극 활물질로 흑연을 포함하는 것을 사용하는 경우, 리튬 이차 전지의 고압, 고온에서의 방치 특성을 더욱 효과적으로 개선할 수 있다.

상기 음극 활물질 층은 또한 바인더를 포함할 수 있고, 선택적으로 도전재를 더욱 포함할 수도 있다.

- 10 상기 바인더는 음극 활물질 입자들을 서로 잘 부착시키고, 또한 음극 활물질을 집전체에 잘 부착시키는 역할을 하며, 구체적인 예로는 폴리비닐알콜, 카르복시메틸셀룰로즈, 히드록시프로필셀룰로즈, 폴리비닐클로라이드, 카르복실화된 폴리비닐클로라이드, 폴리비닐플루오라이드, 에틸렌옥사이드를 포함하는 폴리머, 폴리비닐피롤리돈, 폴리우레탄, 폴리테트라플루오로에틸렌,
15 폴리비닐리덴플루오라이드, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 스티렌-부타디엔 러버, 아크릴레이티드 스티렌-부타디엔 러버, 에폭시 수지, 나일론 등을 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

- 상기 도전재는 전극에 도전성을 부여하기 위해 사용되는 것으로서, 구성되는 전지에 있어서, 화학변화를 야기하지 않고 전자 전도성 재료이면 어떠한 것도
20 사용가능하며, 그 예로 천연 흑연, 인조 흑연, 카본 블랙, Super-P(MMM사 제품), 아세틸렌 블랙, 케첸블랙, 하드 카본, 소프트 카본, 탄소섬유 등의 탄소계 물질; 구리, 니켈, 알루미늄, 은 등의 금속 분말 또는 금속 섬유 등의 금속계 물질; 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 폴리머; 또는 이들의 혼합물을 포함하는 도전성 재료를 사용할 수 있다.

- 25 상기 집전체로는 구리 박, 니켈 박, 스테인레스강 박, 티타늄 박, 니켈 발포체(foam), 구리 발포체, 전도성 금속이 코팅된 폴리머 기재 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것을 사용할 수 있다.

- 상기 음극과 양극은 활물질, 도전재 및 결합제를 용매 중에서 혼합하여 활물질 조성물을 제조하고, 이 조성물을 전류 집전체에 도포하여 제조한다. 이와
30 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.

상기 리튬 이차 전지의 충전 전압은 약 4.3V 이상, 구체적으로는 약 4.4V 내지 약 4.5V, 더욱 구체적으로는 약 4.45V 내지 약 4.5V일 수 있으나, 이에

- 5 한정되는 것은 아니다. 본 발명의 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지용 전해질을 포함하는 리튬 이차 전지는 상기 범위의 높은 충전 전압에서도 효율적으로 작동할 수 있다.

리튬 이차 전지의 종류에 따라 양극과 음극 사이에 세퍼레이터가 존재할 수도 있다. 이러한 세퍼레이터로는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌,

- 10 폴리비닐리덴플루오라이드 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.

- 리튬 이차 전지는 사용하는 세퍼레이터와 전해질의 종류에 따라 리튬 이온
15 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. 이들 전지의 구조와 제조방법은 이 분야에 널리 알려져 있으므로 상세한 설명은 생략한다.

도 1에 본 발명의 리튬 이차 전지의 대표적인 구조를 개략적으로 나타낸다.

- 20 도 1에 나타난 것과 같이 상기 리튬 이차 전지(3)는 양극(5), 음극(6) 및 상기 양극(5)과 음극(6) 사이에 위치하는 세퍼레이터(7)를 포함하는 전극 조립체(4)가 전지 케이스(8)에 위치하고, 이 케이스 상부로 주입되는 전해질을 포함하고, 캡 플레이트(11)로 밀봉되어 있는 각형 타입의 전지이다. 물론 본 발명의 리튬 이차 전지가 상기 각형으로 한정되는 것은 아니며, 본 발명의 일 구현예에 따른 리튬
25 이차 전지용 전해질을 포함하며 전지로서 작동할 수 있는 것이면 원통형, 코인형, 파우치형 등 어떠한 형태도 가능함은 당연하다.

실시예

이하 본 발명의 실시예 및 비교예를 기재한다. 그러나 하기 실시예는 본 발명의 구체적인 일 실시예일뿐, 본 발명이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

제조예 1: 리튬 이차 전지용 전해질의 제조

비수성 유기 용매로 에틸렌카보네이트(EC), 에틸프로피오네이트(EP),
 디에틸카보네이트(DEC) 및 에틸 t-부틸아세테이트(상기 화학식 2-1로 표시되는
 화합물)를 3:2:3:2(에틸렌카보네이트:에틸프로피오네이트:디에틸카보네이트:에틸
 5 t-부틸아세테이트)의 중량비로 혼합하고, 이에 0.9M LiPF₆를 혼합하고, 첨가제로서
 전해질 총 중량에 대하여 플루오로에틸렌카보네이트(FEC) 6 중량%,
 1,3-프로판술통(1,3-PS) 2.5중량%, 비닐에틸렌카보네이트(VEC) 0.5중량%를 첨가하여
 전해질을 제조하였다.

0 비교제조예 1: 리튬 이차 전지용 전해질의 제조

비수성 유기 용매로 에틸렌카보네이트(EC), 에틸프로피오네이트(EP) 및
 디에틸카보네이트(DEC)를
 3:2:5(에틸렌카보네이트:에틸프로피오네이트:디에틸카보네이트)의 중량비로 혼합하고,
 이에 0.9M LiPF₆를 혼합하고, 첨가제로서 전해질 총 중량에 대하여
 5 플루오로에틸렌카보네이트(FEC) 6 중량%, 1,3-프로판술통(1,3-PS) 2.5중량%,
 비닐에틸렌카보네이트(VEC) 0.5중량%를 첨가하여 전해질을 제조하였다.

비교제조예 2: 리튬 이차 전지용 전해질의 제조

비수성 유기 용매로 에틸렌카보네이트(EC), 에틸메틸카보네이트(EMC) 및
 0 디에틸카보네이트(DEC)를
 3:2:5(에틸렌카보네이트:에틸메틸카보네이트:디에틸카보네이트)의 중량비로 혼합하고,
 이에 0.9M LiPF₆를 혼합하고, 첨가제로서 전해질 총 중량에 대하여
 플루오로에틸렌카보네이트(FEC) 6 중량%, 1,3-프로판술통(1,3-PS) 2.5중량%,
 비닐에틸렌카보네이트(VEC) 0.5중량%를 첨가하여 전해질을 제조하였다.

5

비교제조예 3: 리튬 이차 전지용 전해질의 제조

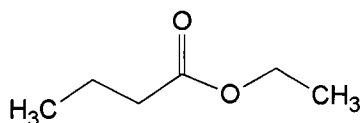
비수성 유기 용매로 에틸렌카보네이트(EC), 에틸프로피오네이트(EP) 및
 디에틸카보네이트(DEC)를
 3:4:3(에틸렌카보네이트:에틸프로피오네이트:디에틸카보네이트)의 중량비로 혼합하고,
 0 이에 0.9M LiPF₆를 혼합하고, 첨가제로서 전해질 총 중량에 대하여

플루오로에틸렌카보네이트(FEC) 6 중량%, 1,3-프로판술포(1,3-PS) 2.5중량%, 비닐에틸렌카보네이트(VEC) 0.5중량%를 첨가하여 전해질을 제조하였다.

비교제조예 4: 리튬 이차 전지용 전해질의 제조

- 5 비수성 유기 용매로 에틸렌카보네이트(EC), 에틸프로피오네이트(EP), 디에틸카보네이트(DEC) 및 하기 화학식 6으로 표시되는 에틸부타노에이트를 3:2:3:2(에틸렌카보네이트:에틸프로피오네이트:디에틸카보네이트:에틸부타노에이트)의 중량비로 혼합하고, 이에 0.9M LiPF₆를 혼합하고, 첨가제로서 전해질 총 중량에 대하여 플루오로에틸렌카보네이트(FEC) 6 중량%, 1,3-프로판술포(1,3-PS) 2.5중량%,
0 비닐에틸렌카보네이트(VEC) 0.5중량%를 첨가하여 전해질을 제조하였다.

[화학식 6]



실시예 1: 리튬 이차 전지의 제조

- 5 LiCoO₂ 양극 활물질, 폴리비닐리덴플루오라이드 바인더 및 Super-P(MMM사 제품) 도전재를 94:3:3(LiCoO₂:폴리비닐리덴플루오라이드:Super-P)의 중량비로 N-메틸피롤리돈 용매 중에서 혼합하여 양극 활물질 슬러리를 제조하였다. 상기 양극 활물질 슬러리를 두께 12 μ m의 알루미늄 집전체 위에 균일하게 도포하고, 건조한 후 압연하여 양극을 제조하였다.
0 흑연을 음극 활물질로 사용하였다.

흑연(BSG-L)/SBR(BM-440B)/CMC(MAC350)(98/1/1) 및 폴리아미드이미드(PAI) 바인더를 90:10(흑연:폴리아미드이미드)의 중량비로 N-메틸피롤리돈 용매 중에서 혼합하여 음극 활물질 슬러리를 제조하였다. 상기 음극 활물질 슬러리를 두께 12 μ m의 구리 집전체 위에 균일하게 도포하고, 건조한 후 압연하여 음극을

- 5 제조하였다.

상기 제조된 양극 및 음극을 사용하고, 세퍼레이터로 폴리에틸렌 세퍼레이터(Ashahi사)를 사용하고, 전해질로는 제조예 1에 따라 제조된 전해질을 사용하여 통상의 방법으로 553450의 각형 전지를 제조하였다.

비교예 1 내지 비교예 4: 리튬 이차 전지의 제조

상기 실시예 1에서 제조된 양극 및 음극을 사용하고, 세퍼레이터로 폴리에틸렌 세퍼레이터(Ashahi사)를 사용하고, 전해질로는 각각 비교제조예 1 내지 비교제조예 4에 따라 제조된 전해질을 사용하여 통상의 방법으로 553450의 각형 전지를 제조하였다. 상기 제조된 각형 전지를 각각 순서대로 비교예 1 내지 비교예 4라 하였다.

실험예 1: 사이클 수명 특성

실시예 1 및 비교예 1 내지 4에서 제조한 리튬 이차 전지를 각각 45℃, 3.0 V 내지 4.45 V에서 1 C-rate로 120 사이클 충·방전을 실시하면서 방전 용량(discharge capacity)의 변화, 잔존 용량(retained capacity)의 변화를 측정하였다.

이 중, 실시예 1, 비교예 1 및 비교예 4에서 제조한 리튬 이차 전지에 대한 방전 용량의 변화를 도 2에, 실시예 1, 비교예 1 및 비교예 4에서 제조한 리튬 이차 전지에 대한 잔존 용량의 변화를 도 3에 나타낸다.

도 2에 나타난 바에 의하면, 실시예 1에서 제조한 리튬 이차 전지가 100 사이클 이후에도 상당한 수준의 방전 용량을 유지하는 반면, 비교예 1에서 제조한 리튬 이차 전지는 70 사이클 이후에 방전 용량이 급격히 하락하고, 비교예 4에서 제조한 리튬 이차 전지는 80 사이클 이후에 방전 용량이 급격히 하락하는 것을 확인할 수 있다.

또한, 도 3에 나타난 바에 의하면, 실시예 1에서 제조한 리튬 이차 전지가 80 사이클 이후에도 상당한 수준의 잔존 용량을 유지하는 반면, 비교예 1 및 비교예 4에서 제조한 리튬 이차 전지는 80 사이클 이후에 잔존 용량이 급격히 하락하는 것을 확인할 수 있다.

이로부터, 실시예 1에서 제조한 리튬 이차 전지가 비교예 1 및 비교예 4에서 제조한 리튬 이차 전지에 비해 고전압, 고온에서도 현저히 우수한 수명 특성을 가짐을 확인할 수 있다.

실험예 2: 두께 변화율 및 내부 저항(IR) 변화율

실시예 1 및 비교예 1 내지 4에서 제조한 리튬 이차 전지를 각각 45℃의 항온조에서, 1일 동안 방치하고, 3.0 V 내지 4.45 V에서 1 C-rate로 1회 충·방전, 6시간

동안 방치하고, 3.0 V 내지 4.45 V에서 1 C-rate로 1회 충·방전을 차례대로 실시하였다. 계속하여 각각 리튬 이차 전지에 대한 정격, 표준 확인을 실시하고, 45℃의 항온조에서 3.0 V 내지 4.45 V에서 1 C-rate로 100회 충·방전을 실시하였다.

상기 전체 과정 동안 각각의 리튬 이차 전지의 두께 변화율을 두께 측정기

- 5 PPG 장비(TesTop, Mitutoyo Corp사제)를 사용하여 측정하였고, 각각의 리튬 이차 전지의 내부 저항 변화율을 OCV/IR 측정기(Hioki사제)를 사용하여 측정하였다.

이 중, 실시예 1, 비교예 1 및 비교예 4에서 제조한 리튬 이차 전지의 두께 변화를 도 4에, 실시예 1, 비교예 1 및 비교예 4에서 제조한 리튬 이차 전지의 내부 저항 변화를 도 5에 나타낸다.

- 0 도 4에 나타난 바에 의하면, 실시예 1에서 제조한 리튬 이차 전지는 100 사이클 이후에도 두께 팽창률이 약 22% 정도에 불과한 반면, 비교예 1에서 제조한 리튬 이차 전지는 100 사이클 이후에 두께 팽창률이 약 54%, 비교예 4에서 제조한 리튬 이차 전지는 100 사이클 이후에 두께 팽창률이 약 34%임을 확인할 수 있다.

- 5 또한, 도 5에 나타난 바에 의하면, 실시예 1에서 제조한 리튬 이차 전지는 100 사이클 이후에도 내부 저항 증가율이 약 53%에 불과한 반면, 비교예 1에서 제조한 리튬 이차 전지는 100 사이클 이후에 내부 저항 증가율이 약 105%임을 확인할 수 있다.

- 0 이로부터, 실시예 1에서 제조한 리튬 이차 전지가 비교예 1 및 비교예 4에서 제조한 리튬 이차 전지에 비해 리튬 이차 전지의 부피 팽창이 효과적으로 억제되고 있어 고전압, 고온에서도 현저히 우수한 수명 특성을 가짐을 확인할 수 있다.

이상을 통해 본 발명의 구체적인 실시예에 대하여 설명하였지만, 본 발명은 이에 한정되는 것이 아니고 특허청구범위와 발명의 상세한 설명 및 첨부한 도면의 범위 안에서 여러 가지로 변형하여 실시하는 것이 가능하고 이 또한 본 발명의 범위에 속하는 것은 당연하다.

- 5 【부호의 설명】

- | | |
|--------------|------------|
| 3: 리튬 이차 전지, | 4: 전극 조립체, |
| 5: 양극, | 6: 음극, |
| 7: 세퍼레이터, | 8: 전지 케이스, |
| 11: 캡 플레이트 | |

【청구범위】

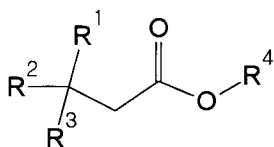
【청구항 1】

하기 화학식 1로 표시되는 분지형 에스테르계 용매를 포함하는 비수성 유기 용매; 및

리튬염

을 포함하는 리튬 이차 전지용 전해질:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

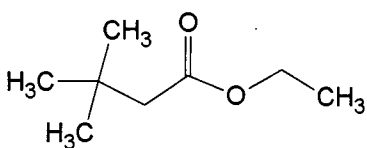
R¹ 내지 R⁴는 동일하거나 서로 상이하며 각각 독립적으로 C1 내지 C5 선형 또는 분지형 알킬기이다.

【청구항 2】

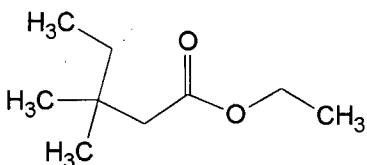
제1항에 있어서,

상기 화학식 1로 표시되는 분지형 에스테르계 용매는 하기 화학식 2-1로 표시되는 화합물 내지 하기 화학식 2-8로 표시되는 화합물 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 리튬 이차 전지용 전해질:

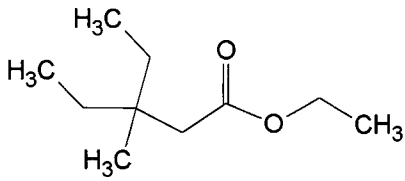
[화학식 2-1]



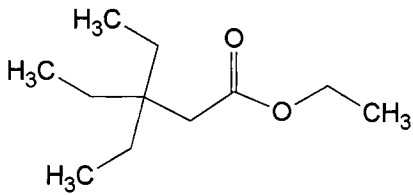
[화학식 2-2]



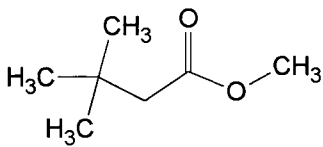
[화학식 2-3]



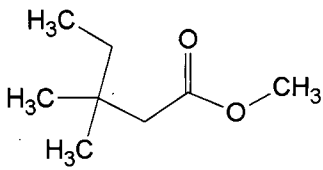
[화학식 2-4]



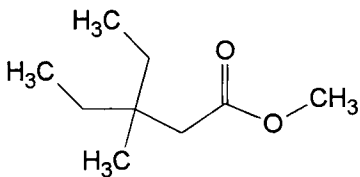
[화학식 2-5]



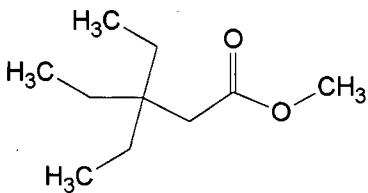
[화학식 2-6]



[화학식 2-7]



[화학식 2-8]



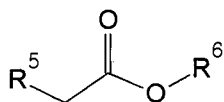
【청구항 3】

제1항에 있어서,

상기 비수성 유기 용매는 카보네이트계 용매, 하기 화학식 3으로 표시되는

더 포함하는 것인 리튬 이차 전지용 전해질:

[화학식 3]



상기 화학식 3에서,

R^5 및 R^6 은 동일하거나 서로 상이하며 각각 독립적으로 C1 내지 C5 선형 알킬기이다.

【청구항 4】

제3항에 있어서,

상기 카보네이트계 용매는 디메틸카보네이트(DMC), 디에틸카보네이트(DEC), 디프로필카보네이트(DPC), 메틸프로필카보네이트(MPC), 에틸프로필카보네이트(EPC), 메틸에틸카보네이트(MEC), 에틸메틸카보네이트(EMC), 에틸렌카보네이트(EC), 프로필렌카보네이트(PC), 부틸렌카보네이트(BC) 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 리튬 이차 전지용 전해질.

【청구항 5】

제3항에 있어서,

상기 화학식 3으로 표시되는 선형 에스테르계 용매는 메틸아세테이트, 에틸아세테이트, n-프로필아세테이트, 메틸프로피오네이트, 에틸프로피오네이트, n-프로필프로피오네이트, 메틸부타노에이트, 에틸부타노에이트, n-프로필부타노에이트 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 리튬 이차 전지용 전해질.

【청구항 6】

제3항에 있어서,

상기 비수성 유기 용매는 상기 비수성 유기 용매 총량에 대하여, 상기 화학식 1로 표시되는 분지형 에스테르계 용매를 10 내지 40 중량%로 포함하는 것인 리튬 이차 전지용 전해질.

【청구항 7】

제3항에 있어서,

상기 비수성 유기 용매는 상기 카보네이트계 용매와 상기 화학식 3으로 표시되는 선형 에스테르계 용매를 포함하고, 상기 화학식 1로 표시되는 분지형 에스테르계 용매 100 중량부에 대하여, 상기 카보네이트계 용매를 100 내지 400 중량부, 상기 화학식 3으로 표시되는 선형 에스테르계 용매를 50 내지 150 중량부로 포함하는 것인 리튬 이차 전지용 전해질.

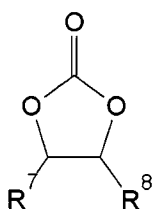
【청구항 8】

제1항에 있어서,

상기 리튬 이차 전지용 전해질은 리튬 이차 전지용 전해질 첨가제를 더 포함하고,

상기 리튬 이차 전지용 전해질 첨가제는 하기 화학식 5로 표시되는 에틸렌카보네이트계 화합물, 알칸술통, 비닐렌카보네이트 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 리튬 이차 전지용 전해질:

[화학식 5]



상기 화학식 5에서,

R⁷ 및 R⁸은 동일하거나 서로 상이하며 각각 독립적으로 수소, 할로젠, 시아노기(CN), 니트로기(NO₂), 비닐기(vinyl) 및 불소화된 C1 내지 C5의 선형 또는 분지형 알킬기로 이루어진 군에서 선택되며, 단 R⁷과 R⁸이 모두 수소는 아니다.

【청구항 9】

제8항에 있어서,

상기 알칸술통은 1,3-프로판술통, 부탄술통, 1,3-(1-프로펜술통) 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것인 리튬 이차 전지용 전해질.

【청구항 10】

제8항에 있어서,

상기 리튬 이차 전지용 전해질은 리튬 이차 전지용 전해질 총 중량에 대하여, 상기 리튬 이차 전지용 전해질 첨가제를 6 내지 13 중량%로 포함하는 것인 리튬 이차 전지용 전해질.

【청구항 11】

제8항에 있어서,

상기 리튬 이차 전지용 전해질은 상기 리튬 이차 전지용 전해질 첨가제로 플루오로에틸렌카보네이트(FEC), 1,3-프로판술포(1,3-PS) 및 비닐에틸렌카보네이트(VEC)를 포함하는 것인 리튬 이차 전지용 전해질.

【청구항 12】

제11항에 있어서,

상기 리튬 이차 전지용 전해질 첨가제는 상기 비닐에틸렌카보네이트(VEC) 100중량부에 대하여, 상기 플루오로에틸렌카보네이트(FEC)를 1,000 내지 2,000 중량부, 상기 1,3-프로판술포를 100 내지 500 중량부로 포함하는 것인 리튬 이차 전지용 전해질.

【청구항 13】

양극 활물질을 포함하는 양극;

음극 활물질을 포함하는 음극; 및

상기 제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 따른 리튬 이차 전지용 전해질을 포함하는 리튬 이차 전지.

【청구항 14】

제13항에 있어서,

상기 양극 활물질은 하기 화학식들로 표시되는 화합물 중에서 선택되는 것인 리튬 이차 전지:

$\text{Li}_a\text{A}_{1-b}\text{D}_b\text{E}_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$ 이다); $\text{Li}_a\text{G}_{1-b}\text{D}_b\text{O}_{2-c}\text{E}_c$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$ 이다); $\text{LiG}_{2-b}\text{D}_b\text{O}_{4-c}\text{E}_c$ (상기 식에서, $0 \leq b \leq 0.5$,

$0 \leq c \leq 0.05$ 이다); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{D}_c\text{E}_\alpha$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < \alpha \leq 2$ 이다); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{D}_c\text{O}_{2-\alpha}\text{J}_\alpha$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < \alpha < 2$ 이다); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{D}_c\text{O}_{2-\alpha}\text{J}_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < \alpha < 2$ 이다); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Mn}_b\text{D}_c\text{E}_\alpha$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < \alpha \leq 2$ 이다); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Mn}_b\text{D}_c\text{O}_{2-\alpha}\text{J}_\alpha$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < \alpha < 2$ 이다); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Mn}_b\text{D}_c\text{O}_{2-\alpha}\text{J}_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < \alpha < 2$ 이다); $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{G}_c\text{L}_d\text{O}_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.9$, $0 \leq c \leq 0.5$, $0.001 \leq d \leq 0.2$ 이다); $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{G}_c\text{O}_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.9$, $0 \leq c \leq 0.5$ 이다); $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{Mn}_d\text{L}_e\text{O}_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.9$, $0 \leq c \leq 0.5$, $0 \leq d \leq 0.5$, $0.001 \leq e \leq 0.2$ 이다); $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{Mn}_d\text{O}_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.9$, $0 \leq c \leq 0.5$, $0 \leq d \leq 0.5$ 이다); $\text{Li}_a\text{NiL}_b\text{O}_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0.001 \leq b \leq 0.2$ 이다); $\text{Li}_a\text{CoL}_b\text{O}_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0.001 \leq b \leq 0.2$ 이다); $\text{Li}_a\text{MnL}_b\text{O}_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0.001 \leq b \leq 0.2$ 이다); $\text{Li}_a\text{Mn}_2\text{L}_b\text{O}_4$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0.001 \leq b \leq 0.2$ 이다); $\text{Li}_a\text{Mn}_2\text{O}_4$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$ 이다); MO_2 ; MS_2 ; LiMS_2 ; V_2O_5 ; LiV_2O_5 ; LiQO_2 ; LiNiVO_4 ; $\text{Li}_{(3-f)}\text{T}_2(\text{PO}_4)_3$ (상기 식에서, $0 \leq f \leq 2$ 이다); $\text{Li}_{(3-f)}\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ (상기 식에서, $0 \leq f \leq 2$ 이다); LiFePO_4

상기 화학식들에 있어서, A는 Ni, Co, Mn 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것이고, D는 Al, Ni, Co, Mn, Cr, Fe, Mg, Sr, V, 희토류 원소 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것이고, E는 O, F, S, P 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것이고, G는 Co, Mn 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것이고, J는 F, S, P 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것이고, L는 Mg, Ca, Sr, Ba, Ra, Sc, Y, Ti, Zr, Hf, Rf, V, Nb, Ta, Db, Cr, Mo, W, Sg, Tc, Re, Bh, Fe, Ru, Os, Hs, Rh, Ir, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, B, Al, Ga, In, Tl, Si, Ge, Sn, P, As, Sb, Bi, S, Se, Te, Po, Mn, La, Ce 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 전이 금속 또는 란탄족 원소이고, M는 Ti, Mo, Mn 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것이고, Q는 Cr, V, Fe, Sc, Ti, Y 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것이고, T는 V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것이다.

【청구항 15】

제14항에 있어서,
상기 양극 활물질은 LiCoO_2 인 것인 리튬 이차 전지.

【청구항 16】

제13항에 있어서,
상기 음극 활물질은 흑연인 것인 리튬 이차 전지.

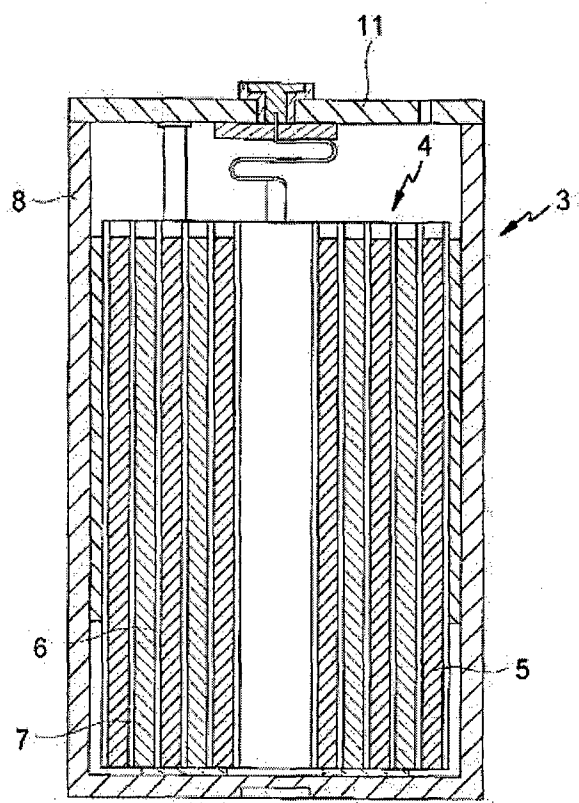
【청구항 17】

제13항에 있어서,
상기 리튬 이차 전지는 충전 전압이 4.3V 이상인 리튬 이차 전지.

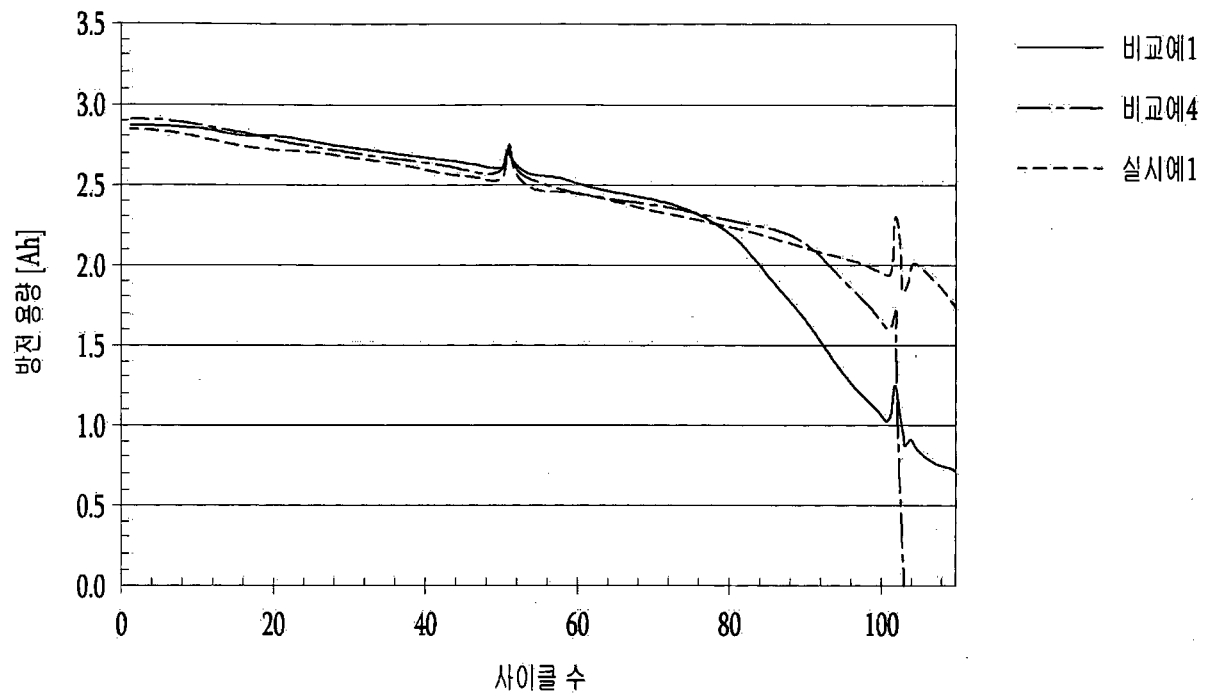
【청구항 18】

제17항에 있어서,
상기 리튬 이차 전지는 충전 전압이 4.4V 내지 4.5 V인 리튬 이차 전지.

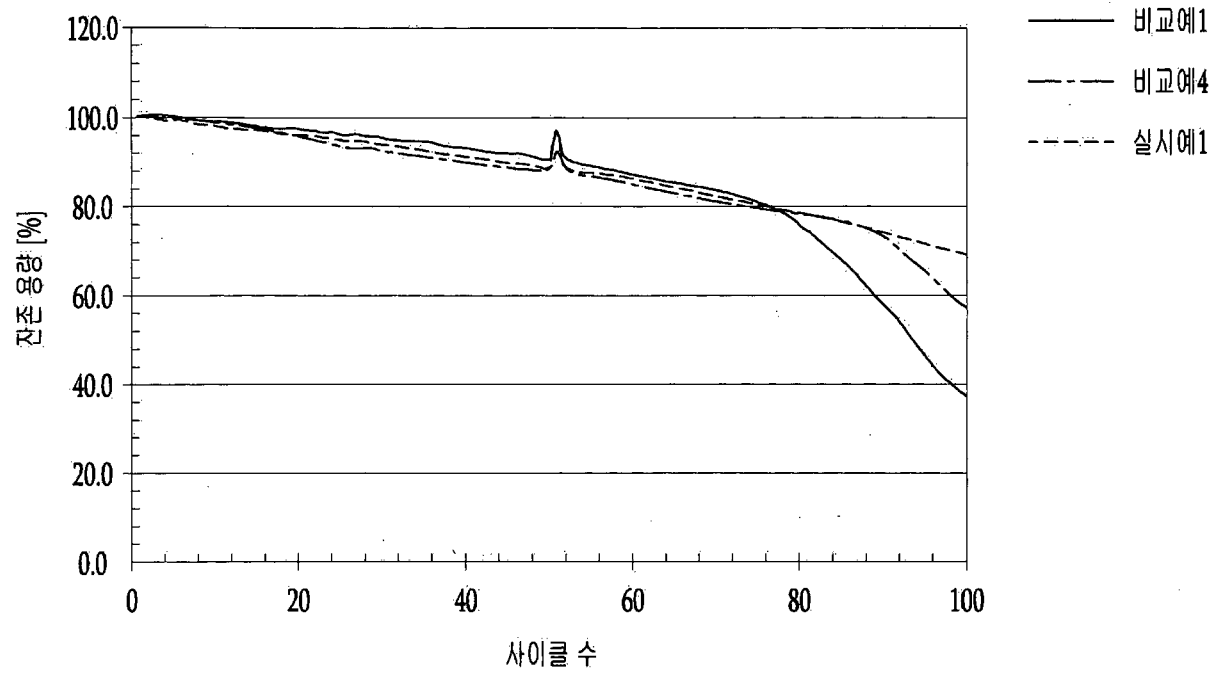
【도 1】



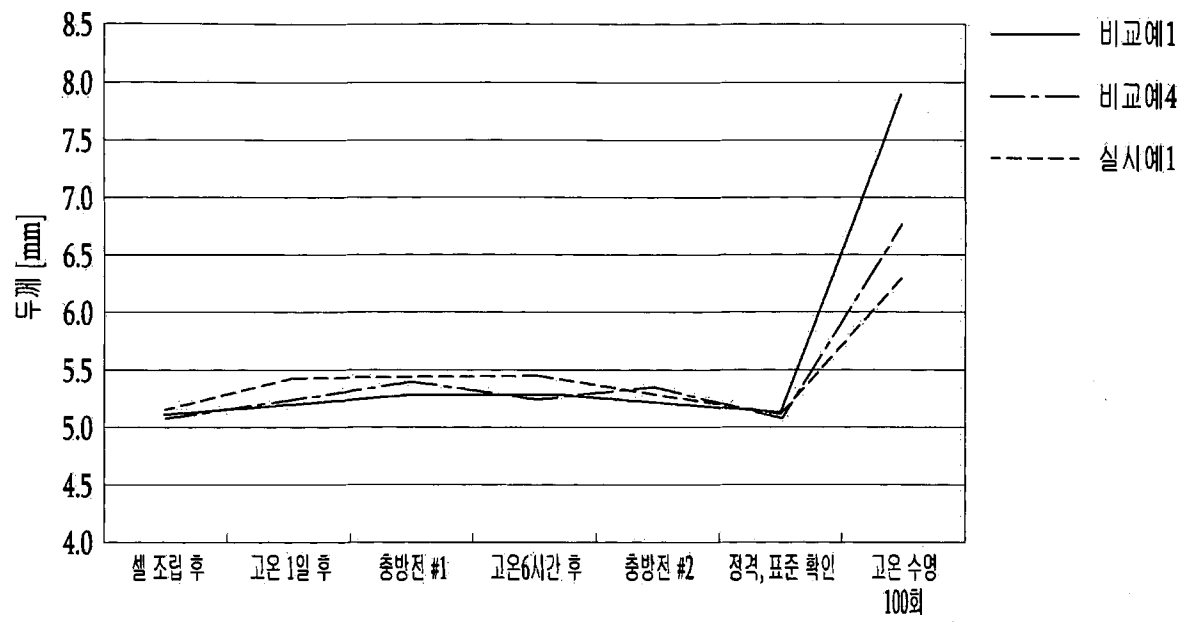
【도 2】



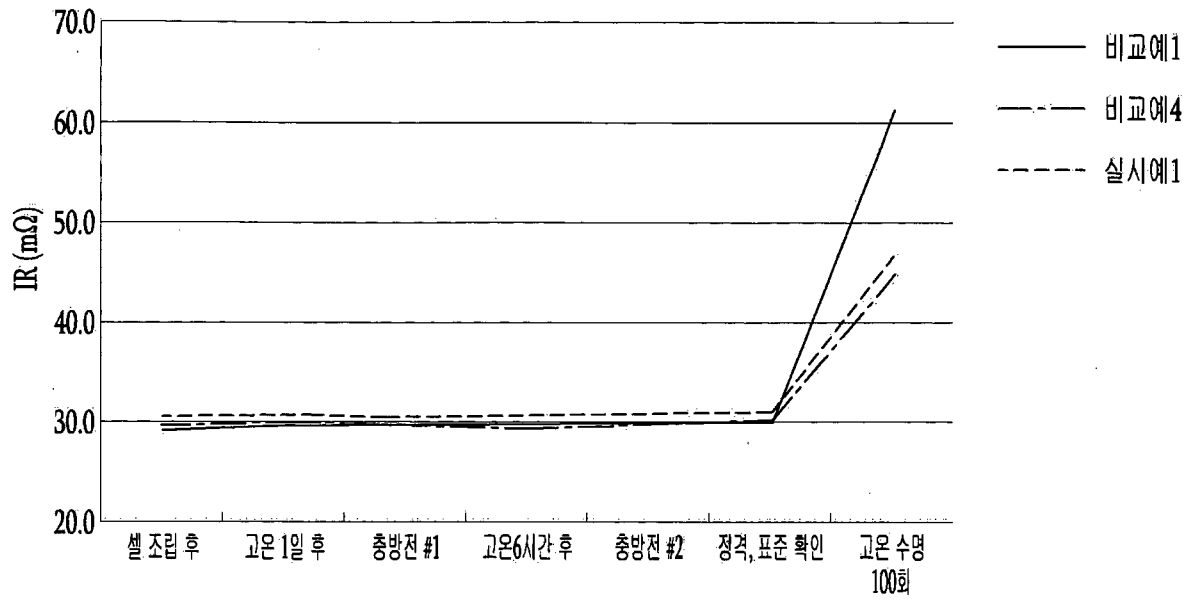
【도 3】



【도 4】



【도 5】



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2017/006970

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 10/0569(2010.01)i, H01M 10/0567(2010.01)i, H01M 10/0525(2010.01)i, H01M 4/525(2010.01)i, H01M 4/587(2010.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M 10/0569; H01M 10/0567; H01M 10/0525; H01G 11/58; H01M 4/50; H01M 8/00; H01G 11/54; H01M 4/525; H01M 4/587

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal), STN(Registry, Caplus), GOOGLE & Keywords: branched ester, branch, electrolysis, battery

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-2006-0053931 A (SONY CORPORATION) 22 May 2006 See claims 1, 2, and paragraphs [0039], [0040], [0042], [0044], [0053], [0063], [0064], [0103], [0111].	1-8, 13-18
Y		9-12
Y	KR 10-2010-0051794 A (EVONIK DEGUSSA GMBH.) 18 May 2010 See claims 1, 11; and paragraph [0044].	9-12
A	US 2009-0169976 A1 (TAKAHASHI, K.) 02 July 2009 See claims 1-7.	1-18
A	KR 10-2014-0034187 A (UBE INDUSTRIES, LTD.) 19 March 2014 See claims 1-5.	1-18
A	US 2015-0024283 A1 (PANASONIC CORPORATION) 22 January 2015 See claims 1-16.	1-18



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

29 SEPTEMBER 2017 (29.09.2017)

Date of mailing of the international search report

29 SEPTEMBER 2017 (29.09.2017)

Name and mailing address of the ISA/KR



Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Sconsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

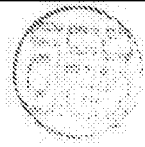
Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2017/006970

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2006-0053931 A	22/05/2006	CN 1744369 A	08/03/2006
		EP 1619743 A2	25/01/2006
		EP 1619743 A3	02/03/2011
		JP 2006-059800 A	02/03/2006
		JP 4117573 B2	16/07/2008
		TW 200618367 A	01/06/2006
		TW 1281278 B	11/05/2007
		US 2006-0019170 A1	26/01/2006
KR 10-2010-0051794 A	18/05/2010	CN 101765939 A	30/06/2010
		EP 2023434 A1	11/02/2009
		EP 2023434 B1	07/09/2016
		JP 2010-534393 A	04/11/2010
		JP 5425065 B2	26/02/2014
		KR 10-1473039 B1	15/12/2014
		US 2010-0304225 A1	02/12/2010
		WO 2009-013046 A2	29/01/2009
US 2009-0169976 A1	02/07/2009	WO 2009-013046 A3	12/03/2009
		CN 101471458 A	01/07/2009
		JP 2009-163936 A	23/07/2009
		JP 5235404 B2	10/07/2013
KR 10-2014-0034187 A	19/03/2014	US 8133620 B2	13/03/2012
		CN 103477492 A	25/12/2013
		JP 2014-141001 A1	28/07/2014
		JP 6098507 B2	22/03/2017
		US 2014-0030609 A1	30/01/2014
		US 9362595 B2	07/06/2016
US 2015-0024283 A1	22/01/2015	WO 2012-141001 A1	18/10/2012
		CN 103907237 A	02/07/2014
		JP 2015-153814 A1	17/12/2015
		JP 5914811 B2	11/05/2016
		WO 2013-153814 A1	17/10/2013

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) H01M 10/0569(2010.01)i, H01M 10/0567(2010.01)i, H01M 10/0525(2010.01)i, H01M 4/525(2010.01)i, H01M 4/587(2010.01)i																							
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) H01M 10/0569; H01M 10/0567; H01M 10/0525; H01G 11/58; H01M 4/50; H01M 8/00; H01G 11/54; H01M 4/525; H01M 4/587 조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌 한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우)) eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템), STN(Registry & Caplus), GOOGLE & 키워드: 분지형 에스테르, 브랜치, 전해, 전지																							
C. 관련 문헌 <table border="1"> <thead> <tr> <th>카테고리*</th> <th>인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재</th> <th>관련 청구항</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>KR 10-2006-0053931 A (소니 가부시키 가이샤) 2006.05.22 청구항 1, 2; 및 단락 [0039], [0040], [0042], [0044], [0053], [0063], [0064], [0103], [0111] 참조.</td> <td>1-8, 13-18</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td></td> <td>9-12</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>KR 10-2010-0051794 A (에보니크 테구사 게엠베하) 2010.05.18 청구항 1, 11; 및 단락 [0044] 참조.</td> <td>9-12</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>US 2009-0169976 A1 (TAKAHASHI, K.) 2009.07.02 청구항 1-7 참조.</td> <td>1-18</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>KR 10-2014-0034187 A (우베 고산 가부시카가이샤) 2014.03.19 청구항 1-5 참조.</td> <td>1-18</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>US 2015-0024283 A1 (PANASONIC CORPORATION) 2015.01.22 청구항 1-16 참조.</td> <td>1-18</td> </tr> </tbody> </table>			카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항	X	KR 10-2006-0053931 A (소니 가부시키 가이샤) 2006.05.22 청구항 1, 2; 및 단락 [0039], [0040], [0042], [0044], [0053], [0063], [0064], [0103], [0111] 참조.	1-8, 13-18	Y		9-12	Y	KR 10-2010-0051794 A (에보니크 테구사 게엠베하) 2010.05.18 청구항 1, 11; 및 단락 [0044] 참조.	9-12	A	US 2009-0169976 A1 (TAKAHASHI, K.) 2009.07.02 청구항 1-7 참조.	1-18	A	KR 10-2014-0034187 A (우베 고산 가부시카가이샤) 2014.03.19 청구항 1-5 참조.	1-18	A	US 2015-0024283 A1 (PANASONIC CORPORATION) 2015.01.22 청구항 1-16 참조.	1-18
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항																					
X	KR 10-2006-0053931 A (소니 가부시키 가이샤) 2006.05.22 청구항 1, 2; 및 단락 [0039], [0040], [0042], [0044], [0053], [0063], [0064], [0103], [0111] 참조.	1-8, 13-18																					
Y		9-12																					
Y	KR 10-2010-0051794 A (에보니크 테구사 게엠베하) 2010.05.18 청구항 1, 11; 및 단락 [0044] 참조.	9-12																					
A	US 2009-0169976 A1 (TAKAHASHI, K.) 2009.07.02 청구항 1-7 참조.	1-18																					
A	KR 10-2014-0034187 A (우베 고산 가부시카가이샤) 2014.03.19 청구항 1-5 참조.	1-18																					
A	US 2015-0024283 A1 (PANASONIC CORPORATION) 2015.01.22 청구항 1-16 참조.	1-18																					
☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. ☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.																							
* 인용된 문헌의 특별 카테고리: “A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌 “E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 “L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 “O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 “P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌 “T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌 “X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신구성 또는 진보성이 없는 것으로 본다. “Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다. “&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌																							
국제조사의 실제 완료일 2017년 09월 29일 (29.09.2017)		국제조사보고서 발송일 2017년 09월 29일 (29.09.2017)																					
ISA/KR의 명칭 및 우편주소  대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578		심사관 이동욱 전화번호 +82-42-481-8163 																					

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2006-0053931 A	2006/05/22	CN 1744369 A EP 1619743 A2 EP 1619743 A3 JP 2006-059800 A JP 4117573 B2 TW 200618367 A TW I281278 B US 2006-0019170 A1	2006/03/08 2006/01/25 2011/03/02 2006/03/02 2008/07/16 2006/06/01 2007/05/11 2006/01/26
KR 10-2010-0051794 A	2010/05/18	CN 101765939 A EP 2023434 A1 EP 2023434 B1 JP 2010-534393 A JP 5425065 B2 KR 10-1473039 B1 US 2010-0304225 A1 WO 2009-013046 A2 WO 2009-013046 A3	2010/06/30 2009/02/11 2016/09/07 2010/11/04 2014/02/26 2014/12/15 2010/12/02 2009/01/29 2009/03/12
US 2009-0169976 A1	2009/07/02	CN 101471458 A JP 2009-163936 A JP 5235404 B2 US 8133620 B2	2009/07/01 2009/07/23 2013/07/10 2012/03/13
KR 10-2014-0034187 A	2014/03/19	CN 103477492 A JP 2014-141001 A1 JP 6098507 B2 US 2014-0030609 A1 US 9362595 B2 WO 2012-141001 A1	2013/12/25 2014/07/28 2017/03/22 2014/01/30 2016/06/07 2012/10/18
US 2015-0024283 A1	2015/01/22	CN 103907237 A JP 2015-153814 A1 JP 5914811 B2 WO 2013-153814 A1	2014/07/02 2015/12/17 2016/05/11 2013/10/17