



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0109680
(43) 공개일자 2016년09월21일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.) H01M 10/0567 (2010.01) H01M 10/052 (2010.01) H01M 10/0569 (2010.01) H01M 4/525 (2010.01)	(71) 출원인 삼성에스디아이 주식회사 경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20 (공세동)
(52) CPC특허분류 H01M 10/0567 (2013.01) H01M 10/052 (2013.01)	(72) 발명자 우명희 경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20 (공세동)
(21) 출원번호 10-2015-0034521	(74) 대리인 리앤목특허법인
(22) 출원일자 2015년03월12일 심사청구일자 없음	

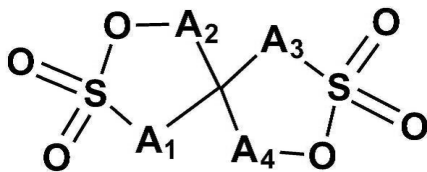
전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 발명의 명칭 리튬전지용 전해질 및 상기 전해질을 포함한 리튬 전지

(57) 요약

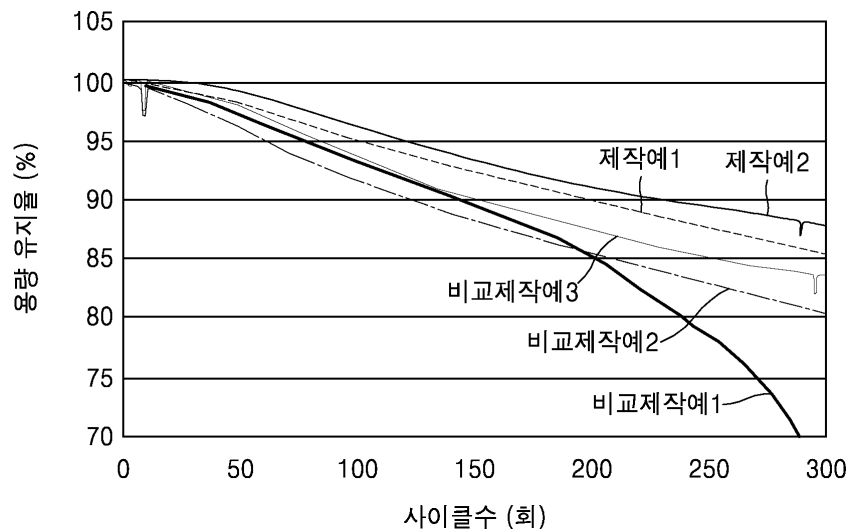
하기 화학식 1로 표시되는 디설통계 화합물과, 옥살레이트계 화합물; 및 유기용매를 포함하는 리튬 전지용 전해질 및 이를 포함하는 리튬전지가 제시된다:

<화학식 1>



상기 식에서, A₁, A₂, A₃ 및 A₄는 서로 독립적으로 치환기로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 5의 알킬렌기; 카르보닐기; 또는 술피닐(sulfinyl)기이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 10/0569 (2013.01)

H01M 4/525 (2013.01)

명세서

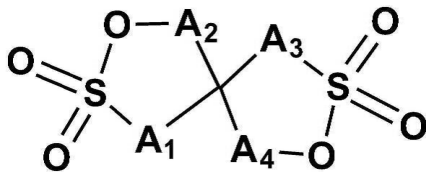
청구범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 디술포계 화합물;

하기 화학식 2 및 화학식 3으로 표시되는 화합물 중에서 선택된 하나 이상의 옥살레이트계 화합물; 및 유기용매를 포함하는 리튬 전지용 전해질:

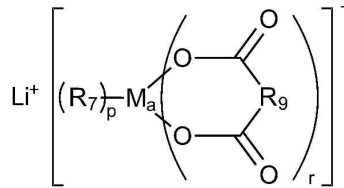
<화학식 1>



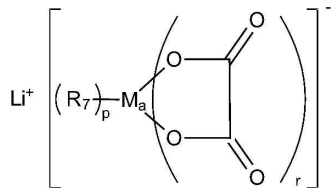
상기 식에서,

A₁, A₂, A₃ 및 A₄는 서로 독립적으로 치환기로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 5의 알킬렌기; 카르보닐기; 또는 술폰닐(sulfinyl)기이고,

<화학식 2>



<화학식 3>



상기 화학식 2 및 3 중, Ma가 Al, B 또는 P이며,

p가 0 내지 8이며, r이 1 내지 4이며,

R₇이 할로젠 원자이며,

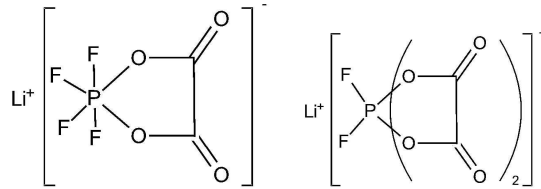
R₉가 할로젠으로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 5의 알킬렌기이다.

청구항 2

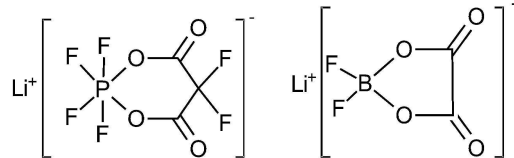
제1항에 있어서,

상기 옥살레이트계 화합물이 하기 화학식 4 내지 9로 표시되는 화합물 중에서 선택되는 리튬 전지용 전해질:

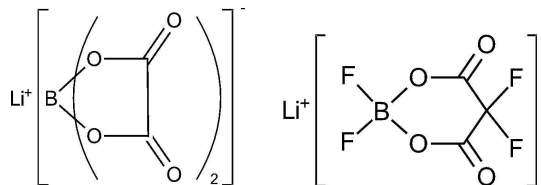
<화학식 4> <화학식 5>



<화학식 6> <화학식 7>



<화학식 8> <화학식 9>



청구항 3

제1항에 있어서,

상기 리튬염의 함량이 상기 전해질 총 중량을 기준으로 0.5 내지 3 중량%인 리튬전지용 전해질.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 디솔톤계 화합물의 함량이 상기 전해질 총 중량을 기준으로 0.01 내지 10중량%인 리튬전지용 전해질.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 유기용매가 디알킬카보네이트, 고리형카보네이트, 선형 또는 고리형 에스테르, 선형 또는 고리형 아미드, 지방족 니트릴, 선형 또는 고리형 에테르 및 이들의 유도체로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상인 리튬전지용 전해질.

청구항 6

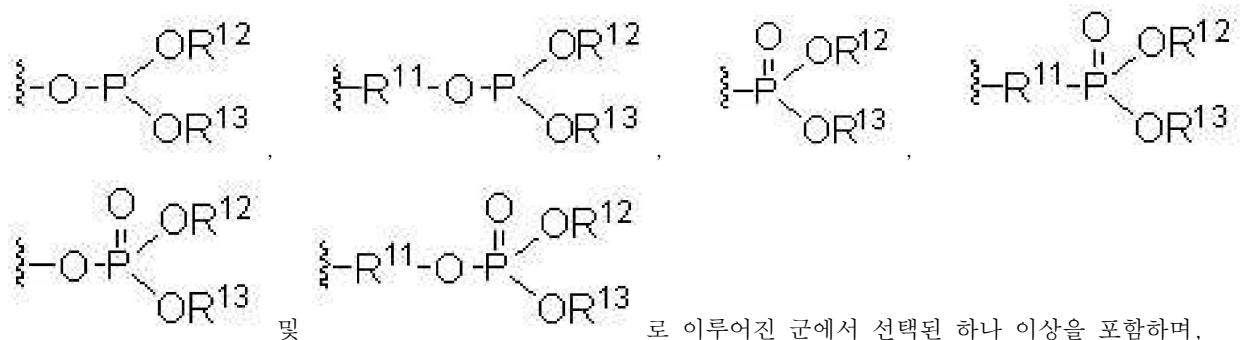
제1항에 있어서,

상기 유기용매가 디메틸카보네이트(DMC), 에틸메틸카보네이트(EMC), 메틸프로필카보네이트, 에틸프로필카보네이트, 디에틸카보네이트(DEC), 디프로필카보네이트, 프로필렌카보네이트(PC), 에틸렌카보네이트(EC), 플루오로에틸렌카보네이트(FEC), 부틸렌카보네이트, 에틸프로피오네이트, 에틸부티레이트, 아세토니트릴, 석시노니트릴(SN), 디메틸숏사이드, 디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드, 감마-발레로락톤, 감마-부티로락톤 및 테트라하이드로퓨란으로 구성된 군에서 선택된 하나 이상을 포함하는 리튬전지용 전해질.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 치환기가 할로젠으로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬기; 할로젠으로 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 알케닐기; 할로젠으로 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 알키닐기; 할로젠으로 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 20의 시클로알케닐기; 할로젠으로 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 20의 헤테로사



R^{11} 및 R^{15} 가 서로 독립적으로 할로젠으로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬렌기; 할로젠으로 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 알케닐렌기; 할로젠으로 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 알키닐렌기; 할로젠으로 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 12의 시클로알킬렌기; 할로젠으로 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 40의 아릴렌기; 할로젠으로 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 40의 헤테로아릴렌기; 할로젠으로 치환 또는 비치환된 탄소수 7 내지 15의 알킬아릴렌기; 또는 할로젠으로 치환 또는 비치환된 탄소수 7 내지 15의 아랄킬렌기이고,

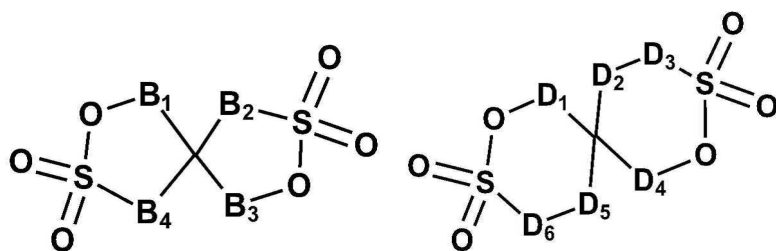
R^{12} , R^{13} , R^{14} 및 R^{16} 이 서로 독립적으로 수소; 할로젠; 할로젠으로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬기; 할로젠으로 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 알케닐기; 할로젠으로 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 알키닐기; 할로젠으로 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 12의 시클로알킬기; 할로젠으로 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 40의 아릴기; 할로젠으로 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 40의 헤테로아릴기; 할로젠으로 치환 또는 비치환된 탄소수 7 내지 15의 알킬아릴기; 할로젠으로 치환 또는 비치환된 탄소수 7 내지 15의 트리알킬실릴기; 또는 할로젠으로 치환 또는 비치환된 탄소수 7 내지 15의 아랄킬기이며,

k는 1 내지 20의 정수인 첨가제.

청구항 9

제1항에 있어서, 상기 디술통계 화합물이 하기 화학식 10 또는 11로 표시되는 리튬전지용 전해질:

<화학식 10> <화학식 11>



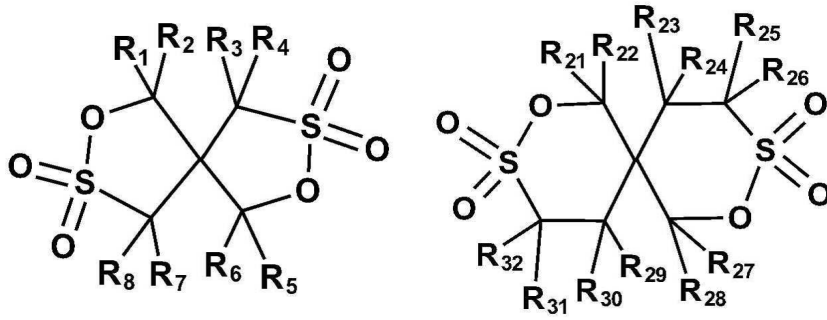
상기 화학식 10 및 11 중, B_1 , B_2 , B_3 , B_4 , D_1 , D_2 , D_3 , D_4 , D_5 및 D_6 은 서로 독립적으로 $-C(E_1)(E_2)-$; 카르보닐기; 또는 술피닐(sulfinyl)기이며,

E_1 및 E_2 는 서로 독립적으로 수소; 할로젠; 할로젠으로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬기; 할로젠으로 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 알케닐기; 할로젠으로 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 알키닐기; 할로젠으로 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 20의 시클로알케닐기; 할로젠으로 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 20의 헤테로사이클릴기; 할로젠으로 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 40의 아릴기; 또는 할로젠으로 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 40의 헤테로아릴기이다.

청구항 10

제1항에 있어서, 상기 디술통계 화합물이 하기 화학식 12 또는 13으로 표시되는 리튬전지용 전해질:

<화학식 12> <화학식 13>

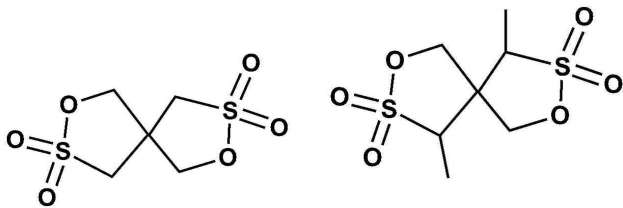


상기 화학식 12 및 13 중, R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 , R_7 , R_8 , R_{21} , R_{22} , R_{23} , R_{24} , R_{25} , R_{26} , R_{27} , R_{28} , R_{29} , R_{30} , R_{31} 및 R_{32} 는 서로 독립적으로 수소; 할로젠; 할로젠으로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬기; 할로젠으로 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 40의 아릴기; 또는 할로젠으로 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 40의 헤테로아릴기이다.

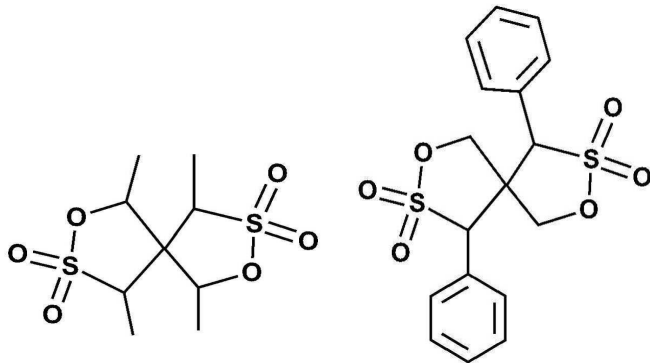
청구항 11

제1항에 있어서, 상기 디술포계 화합물이 하기 화학식 14 내지 25로 표시되는 화합물 중에서 선택되는 리튬전지용 전해질:

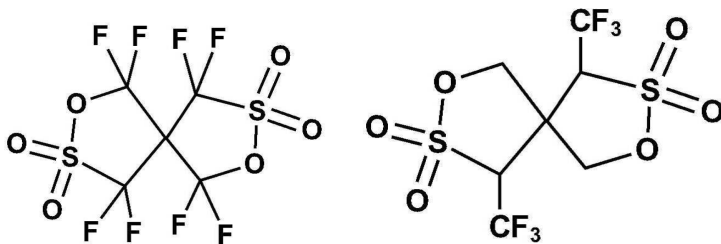
<화학식 14> <화학식 15>



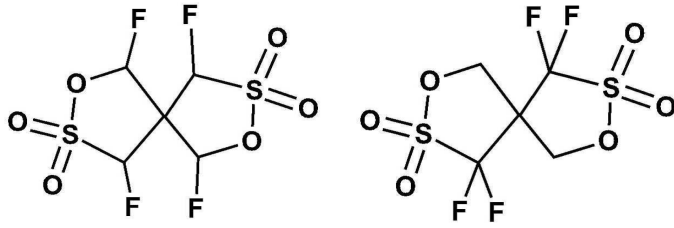
<화학식 16> <화학식 17>



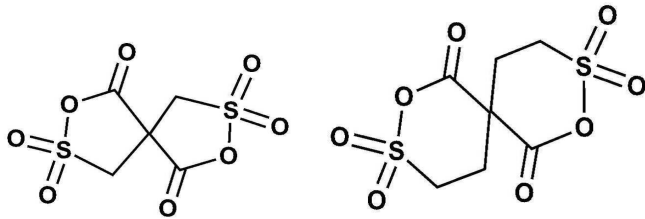
<화학식 18> <화학식 19>



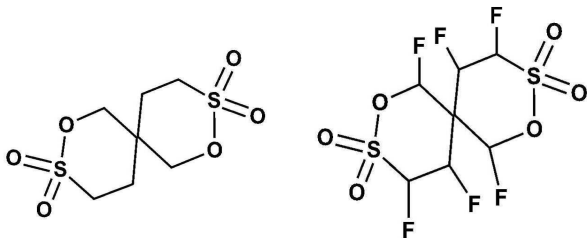
<화학식 20> <화학식 21>



<화학식 22> <화학식 23>



<화학식 24> <화학식 25>



청구항 12

양극;

음극; 및

상기 제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 따른 전해질을 포함하는 리튬전지.

청구항 13

제12항에 있어서,

상기 양극은 전이금속의 총중량을 기준으로 하여 니켈 함량이 20 내지 90 중량%인 니켈 리치(Nickel-rich) 리튬 니켈 복합 산화물을 포함하는 리튬전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 리튬전지용 전해질 및 이를 포함한 리튬 전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 리튬전지는 비디오 카메라, 휴대폰, 노트북 컴퓨터 등 휴대용 전자기기의 구동 전원으로 사용된다. 재충전이 가능한 리튬이차전지는 기존의 납 축전지, 니켈-카드뮴 전지, 니켈수소 전지, 니켈아연 전지 등과 비교하여 단위 중량당 에너지 밀도가 3배 이상 높고 고속 충전이 가능하다.

[0003] 리튬전지는 높은 구동 전압에서 작동되므로 리튬과 반응성이 높은 수계 전해액이 사용될 수 없다. 리튬전지에는 일반적으로 유기 전해질이 사용된다. 유기전해질은 리튬염이 유기용매에 용해되어 제조된다. 유기용매는 고전압에서 안정적이며, 이온전도도와 유전율이 높고 점도가 낮은 것이 바람직하다.

[0004] 상기 리튬염으로는 LiPF₆이 주로 사용된다. 그런데 LiPF₆은 전해질의 유기용매와 반응하여 용매의 고갈을 촉진하고 다량의 가스를 발생시킨다. 그리고 유기용매로서 카보네이트 계통의 극성 비수계 용매가 사용되면 초기 충전시 음극/양극과 전해액 사이의 부반응에 의해 전하가 과량 사용되는 비가역반응이 진행된다. 상기 비가역반응에 의해 음극 표면에 고체전해질막층(Solid Electrolyte Interface layer; 이하 SEI층)과 같은 패시베이션층(passivation layer)이 형성된다. 상기 SEI층은 충방전시에 전해액의 분해를 방지하고 이온터널(ion tunnel)의 역할을 수행한다. SEI층이 높은 안정성 및 낮은 저항을 가질수록 리튬전지의 수명이 향상될 수 있다.

[0005] 상기 SEI층의 안정화를 위하여 다양한 첨가제가 사용되고 있다. 그러나, 종래의 일반적인 첨가제를 사용하여 형성되는 SEI층은 고온에서 쉽게 열화되었다. 즉, SEI층은 고온에서 안정성이 저하되었다. 따라서, LiPF₆의 부반응을 억제하고 향상된 고온 안정성을 가지는 SEI를 형성할 수 있는 전해질이 요구된다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 한 측면은 새로운 리튬전지용 전해질을 제공하는 것이다.

[0007] 다른 한 측면은 상기 전해질을 포함한 리튬전지를 제공하는 것이다.

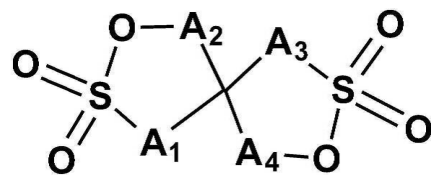
과제의 해결 수단

[0008] 한 측면에 따라

[0009] 하기 화학식 1로 표시되는 디술폰계 화합물;

[0010] 하기 화학식 2 및 화학식 3으로 표시되는 화합물 중에서 선택된 하나 이상의 옥살레이트계 화합물; 및 유기용매를 포함하는 리튬 전지용 전해질이 제공된다.

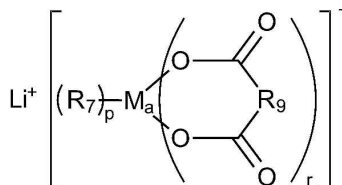
[0011] <화학식 1>



[0012]

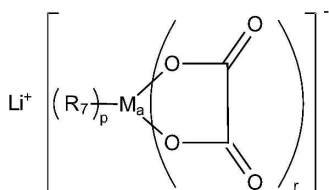
[0013] 상기 화학식 1 중, A₁, A₂, A₃ 및 A₄는 서로 독립적으로 치환기로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 5의 알킬렌기; 카르보닐기; 또는 술폰(sulfonyl)기이고,

[0014] <화학식 2>



[0015]

[0016] <화학식 3>



[0017]

[0018] 상기 화학식 2 및 3 중, Ma가 Al, B 또는 P이며,

[0019] p가 0 내지 8이며, r이 1 내지 4이며,

- [0020] R_7 이 할로젠 원자이며,
- [0021] R_9 가 할로젠으로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 5의 알킬렌기이다.
- [0022] 다른 한 측면에 따라,
- [0023] 양극; 음극; 및 상술한 전해질을 포함하는 리튬전지가 제공된다.

발명의 효과

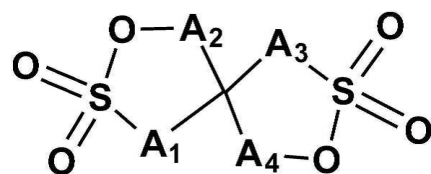
- [0024] 일구현예에 따른 전해질을 이용하면 직류내부저항(direct current internal resistance: DCIR) 및 가스 발생량이 감소되면서 수명 특성이 개선된 리튬 전지를 얻을 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0025] 도 1은 제작에 1-2 및 비교제작에 1-3에 따라 제조된 리튬전지에서 상온(25℃) 수명 특성을 평가한 것이다.
- 도 2는 제작에 1 내지 3 및 비교제작에 1 내지 3에서 제조된 고온(45℃) 수명 특성을 평가한 것이다.
- 도 3은 제작에 1 내지 3 및 비교제작에 1 내지 3에서 제조된 리튬 전지에서 고온(60℃) 수명 특성을 나타낸 것이다.
- 도 4는 제작에 1 내지 3 및 비교제작에 1 내지 3에서 제조된 리튬 전지에서 고온(60℃) 저장 후 직류저항 변화를 나타낸 그래프이다.
- 도 5는 예시적인 구현예에 따른 리튬전지의 모식도이다.

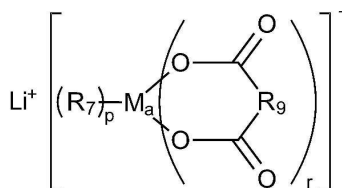
발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0026] 이하에서 예시적인 구현예들에 따른 리튬전지 전해질 및 이를 포함한 리튬 전지에 관하여 더욱 상세히 설명한다.
- [0027] 일구현예에 따른 리튬이차전지 전해질은 하기 화학식 1로 표시되는 디설통계 화합물; 하기 화학식 2 및 화학식 3으로 표시되는 화합물 중에서 선택된 하나 이상의 옥살레이트계 화합물; 및 유기용매를 포함한다.
- [0028] <화학식 1>



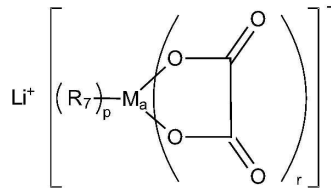
- [0029]
- [0030] 상기 식에서,
- [0031] A_1 , A_2 , A_3 및 A_4 는 서로 독립적으로 치환기로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 5의 알킬렌기; 카르보닐기; 또는 술피닐(sulfinyl)기이고,

- [0032] <화학식 2>



- [0033]

[0034] <화학식 3>



[0035]

[0036] 상기 화학식 2 및 3 중, Ma가 Al, B 또는 P이며,

[0037] p가 0 내지 8이며, r이 1 내지 4이며,

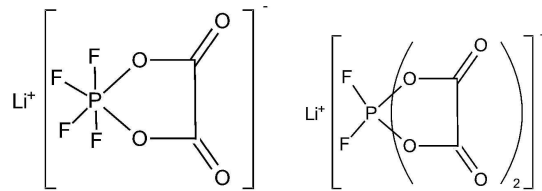
[0038] R₇이 할로젠이며,

[0039] R₉가 할로젠으로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 5의 알킬렌기이다.

[0040] 할로젠은 예를 들어 불소, 염소, 요오드 등을 들 수 있고, 알킬렌기의 예로는 메틸렌, 에틸렌, 프로필렌, 부틸렌 등이 있다.

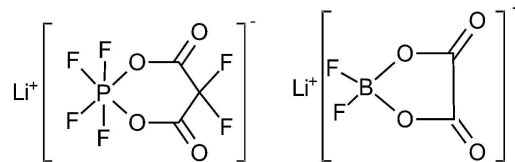
[0041] 상기 옥살레이트계 화합물은 하기 화학식 4 내지 9로 표시되는 화합물 중에서 선택된다.

[0042] <화학식 4> <화학식 5>



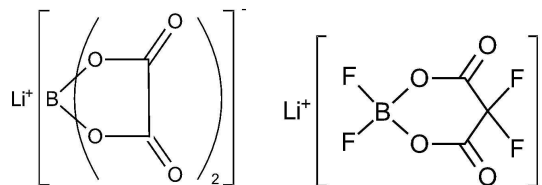
[0043]

[0044] <화학식 6> <화학식 7>



[0045]

[0046] <화학식 8> <화학식 9>



[0047]

[0048] 일구현예에 따르면, 옥살레이트계 화합물은 상기 화학식 5로 표시되는 화합물, 화학식 7로 표시되는 리튬 디플루오로(옥살레이트)보레이트(lithium difluoro(oxalato)borate: LiFOB) 또는 화학식 8로 표시되는 리튬 비스(알레이트)보레이트(bis(oxalato)borate (LiBOB))이다. 이러한 옥살레이트계 화합물과 디숏톤계 화합물이 리튬 전지 전해액에 첨가되어 리튬전지의 수명 특성과 직류내부저항(direct current internal resistance: DCIR)및 가스 발생량이 감소되어 전지 성능을 향상시킬 수 있다.

[0049] 상기 전해질에서 리튬염의 함량은 상기 전해질 총 중량을 기준으로 하여 0.5 내지 3 중량%, 예를 들어 0.5 내지 1.5 중량%이다. 리튬염의 함량이 상기 범위일 때 전해질의 내부저항 증가 없이 리튬 전지의 수명 특성 개선 효과가 우수하다.

[0050] 상기 리튬염은 당해 기술분야에서 전해질 제조시 일반적으로 사용되는 리튬염이라면 모두 사용 가능하다. 예를 들어, 상기 리튬염은 예를 들어 LiPF₆, LiBF₄, LiSbF₆, LiAsF₆, LiClO₄, LiCF₃SO₃, Li(CF₃SO₂)₂N, LiC₄F₉SO₃,

LiAlO_2 , LiAlCl_4 , $\text{LiN}(\text{C}_x\text{F}_{2x+1}\text{SO}_2)(\text{C}_y\text{F}_{2y+1}\text{SO}_2)$ (x, y 는 1 내지 20이다), LiCl , LiI 또는 이들의 혼합물 등을 들 수 있다. 이러한 일반적인 리튬염의 농도는 전해질에서 0.01 내지 2.0 M 일 수 있으나, 반드시 이러한 범위로 한정되는 것은 아니며 필요에 따라 적절한 농도가 사용될 수 있다. 상기 농도 범위 내에서 더욱 향상된 전지 특성이 얻어질 수 있다.

- [0051] 상기 전해질은 액체 또는 겔 상태일 수 있다. 상기 전해질은 상술한 유기용매에 리튬염 및 상술한 첨가제를 첨가하여 제조될 수 있다.
- [0052] 상기 전해질에서 첨가제인 화학식 1로 표시되는 디술포계 화합물의 함량은 전해질 총 중량을 기준으로 0.01 내지 10중량%, 예를 들어 0.5 내지 3 중량%일 수 있으나, 반드시 이러한 범위로 한정되는 것은 아니며 필요에 따라 적절한 양이 사용될 수 있다.
- [0053] 상기 전해질에 사용된 디술포계 화합물의 비점은 115℃ 이상, 예를 들어 120℃ 이상, 구체적으로 120℃ 내지 300℃일 수 있다. 예를 들어, 상기 전해질에 사용된 디술포계 화합물의 비점은 130℃ 내지 300℃, 구체적으로 140℃ 내지 300℃일 수 있다. 상기 디술포계 화합물이 115℃ 이상의 높은 비점을 가짐에 의하여 전지의 고온 안정성이 향상될 수 있다.
- [0054] 상기 디술포계 화합물은 두 개의 술포 고리가 스파이로(spiro) 형태로 연결된 구조를 가질 수 있다.
- [0055] 일구현예에 따른 리튬 전지에서 화학식 5로 표시되는 화합물, 화학식 7로 표시되는 LiFOB 와 화학식 8로 LiBOB 표시되는 중에서 선택된 하나 이상의 리튬염과 디술포계 화합물의 혼합 중량비는 1:0.5 내지 1:3이다.
- [0056] 상기 화학식 5로 표시되는 화합물과 LiFOB 와 LiBOB 중에서 선택된 하나 이상의 리튬염과 디술포계 화합물이 전해액에 첨가되어 리튬 전지의 성능을 향상시키는 이유에 대하여 이하에서 보다 구체적으로 설명하나 이는 본 발명의 이해를 돕기 위한 것으로서 본 발명의 범위가 이하 설명의 범위로 한정되는 것은 아니다.
- [0057] 리튬염으로서 화학식 5로 표시되는 화합물, LiFOB 및 LiBOB 중에서 선택된 하나 이상의 리튬염을 전해질에 부가하는 경우 다공성의 얇은 무기 피막 형태의 SEI를 음극 표면에 형성하여 전해액의 추가적인 환원반응을 억제하며, 양극표면에 carboxylate-based SEI를 형성함으로써 전해액 산화를 방지하고 메탈용출을 억제하며 가스발생 또한 억제해줌으로써 리튬 전지의 고온 방지 수명과 저온 특성 및 출력 특성을 향상시킨다. 또한 상기 디술포계 화합물에 포함된 술포네이트 에스테르기는 충전과정에서 음극 표면으로부터 전자를 받아들여 자신이 환원되거나, 이미 환원된 극성 용매 분자와 반응함으로써 음극 표면에 형성되는 SEI 막의 성질에 영향을 줄 수 있다. 예를 들어, 상기 술포네이트 에스테르기를 포함하는 디술포계 화합물은 극성용매에 비해 음극으로부터 전자를 더욱 용이하게 받아들일 수 있다. 즉, 상기 디술포계 화합물은 극성용매보다 낮은 전압에서 환원되어 극성용매가 환원되기 전에 환원될 수 있다.
- [0059] 예를 들어, 상기 디술포계 화합물은 술포네이트 에스테르기를 포함함에 의하여 충전에 라디칼 및/또는 이온으로 더욱 용이하게 환원 및/또는 분해될 수 있다. 따라서, 라디칼 및/또는 이온이 리튬이온과 결합하여 음극에 적당한 SEI층을 형성하여 용매의 추가적인 분해 산물형성을 억제 할 수 있다. 상기 디술포계 화합물은 예를 들어 탄소계 음극 표면에 존재하는 각종 작용기 또는 탄소계 음극과 공유 결합을 형성하거나 전극 표면에 흡착될 수 있다. 이러한 결합 및/또는 흡착에 의하여 유기용매에 의해서만 형성되는 SEI층에 비하여 장기간의 충방전 후에도 견고한 상태를 유지하는 안정성이 향상된 변성 SEI층이 형성될 수 있다. 또한, 이러한 견고한 변성 SEI층은 리튬이온의 인터칼레이션시에 상기 리튬이온을 용매화시킨 유기용매가 전극 내부로 들어가는 것을 보다 효과적으로 차단할 수 있다. 따라서, 상기 변성 SEI층이 유기용매와 음극의 직접적인 접촉을 더욱 효과적으로 차단하므로 리튬이온 흡장/방출의 가역성이 더욱 향상될 수 있다.
- [0060] 또한, 상기 디술포계 화합물은 술포네이트 에스테르기를 포함함에 의하여 양극표면에 배위될 수 있으므로 양극 표면에 형성되는 보호층의 성질에 영향을 줄 수 있다. 예를 들어, 상기 술포네이트 에스테르기가 양극활물질의 전이금속 이온에 배위되어 복합체(complex)를 형성할 수 있다. 이러한 복합체에 의하여 유기용매에 의해서만 형성되는 보호층에 비하여 장기간의 충방전 후에도 견고한 상태를 유지하는 안정성이 향상된 변성(modified) 보호층이 형성될 수 있다. 또한, 이러한 견고한 변성 보호층은 리튬이온의 인터칼레이션시에 상기 리튬이온을 용매화시킨 유기용매가 전극 내부로 들어가는 것을 보다 효과적으로 차단할 수 있다. 따라서, 상기 변성 보호층이 유기용매와 양극의 직접적인 접촉을 더욱 효과적으로 차단하므로 리튬이온 흡장/방출의 가역성이 더욱 향상

되고 결과적으로 전지의 안정성이 증가하고 수명특성이 향상될 수 있다.

[0061] 또한, 상기 디술통계 화합물은 일반적인 술통계 화합물에 비하여 복수의 고리가 스피로(spiro) 형태로 결합되어 있어 상대적으로 큰 분자량을 가지므로 열적으로 안정할 수 있다.

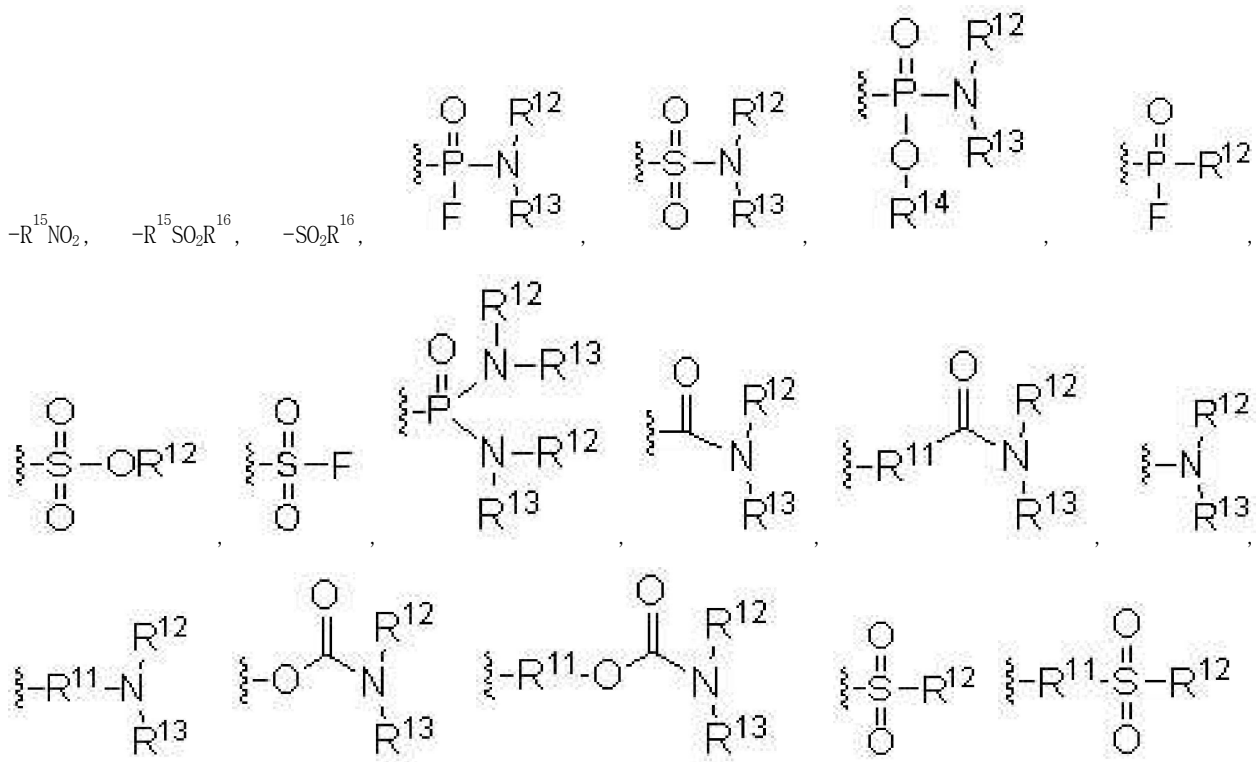
[0062] 결과적으로, 상기 디술통계 화합물은 음극 표면에 SEI층을 형성하거나 양극 표면에 보호층을 형성할 수 있으며, 향상된 열안정성을 가짐에 의하여 고온에서 리튬전지의 수명특성이 향상될 수 있다.

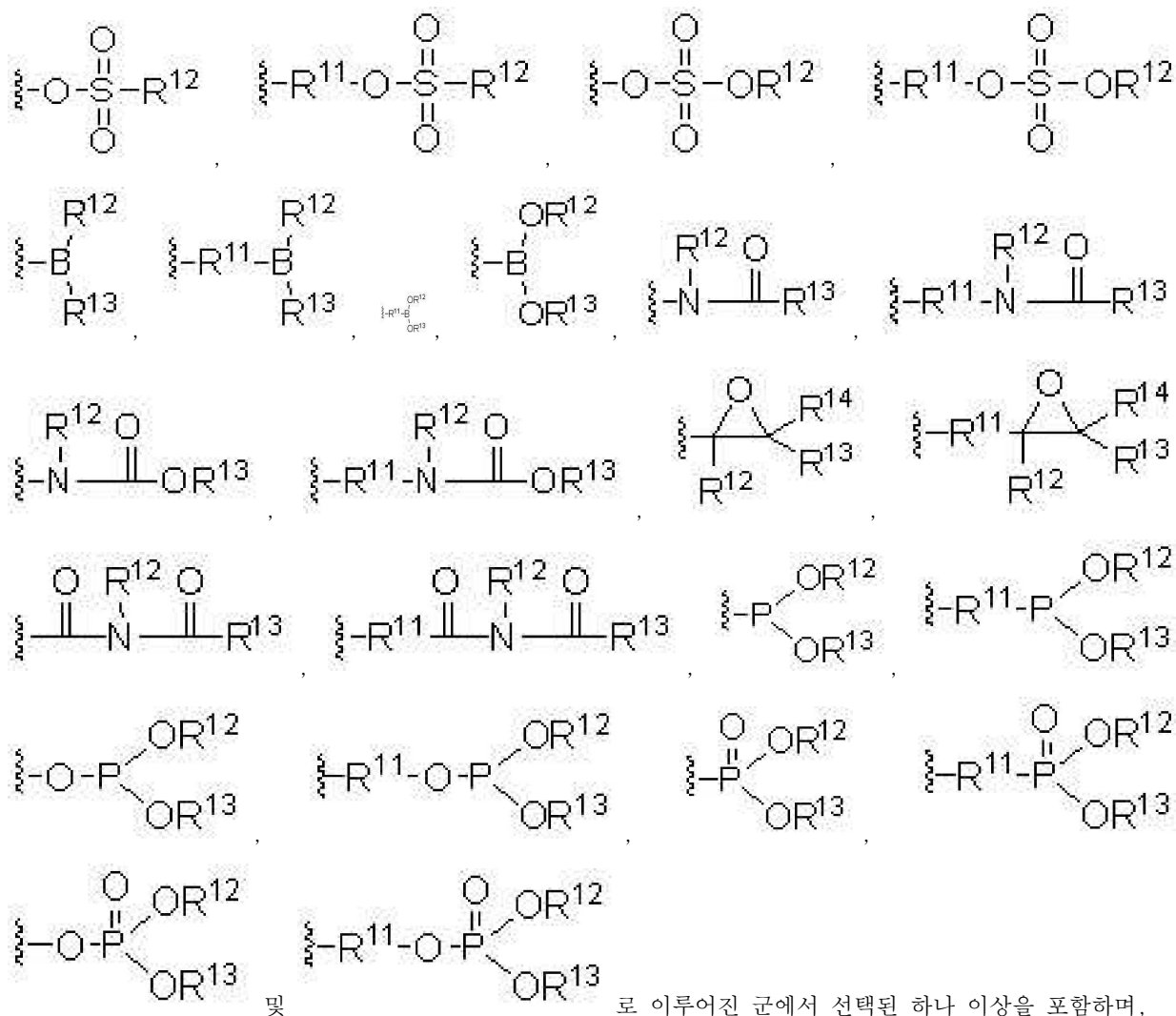
[0063] 상기 화학식 1로 표시되는 디술통계 화합물에서 알킬렌기의 치환기는 할로젠으로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬기; 할로젠으로 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 알케닐기; 할로젠으로 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 알키닐기; 할로젠으로 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 20의 시클로알케닐기; 할로젠으로 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 20의 헤테로사이클릴기; 할로젠으로 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 40의 아릴기; 할로젠으로 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 40의 헤테로아릴기; 또는 헤테로원자를 포함하는 극성작용기일 수 있다.

[0064] 예를 들어, 상기 알킬렌기의 치환기는 할로젠, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기, tert-부틸기, 트리플루오로메틸기, 테트라플루오로에틸기, 페닐기, 나프틸기, 테트라플루오로페닐기, 피롤릴기, 및 피리디닐기 등일 수 있으나, 반드시 이들로 한정되지 않으며 당해 기술분야에서 알킬렌기의 치환기로 사용될 수 있는 것이라면 모두 가능하다.

[0065] 상기 화학식 1로 표시되는 디술통계 화합물에서 알킬렌기의 치환기는 헤테로원자를 포함하는 극성작용기일 수 있으며, 상기 극성작용기의 헤테로원자는 산소, 질소, 인, 황, 실리콘 및 보론으로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상일 수 있다.

[0066] 예를 들어, 상기 헤테로원자를 포함하는 극성작용기는 $-F$, $-Cl$, $-Br$, $-I$, $-C(=O)OR^{16}$, $-OC(=O)R^{16}$, $-OR^{16}$, $-OC(=O)OR^{16}$, $-R^{15}OC(=O)OR^{16}$, $-C(=O)R^{16}$, $-R^{15}C(=O)R^{16}$, $-OC(=O)R^{16}$, $-R^{15}OC(=O)R^{16}$, $-(R^{15}O)_k-OR^{16}$, $-(OR^{15})_k-OR^{16}$, $-C(=O)-O-C(=O)R^{16}$, $-R^{15}C(=O)-O-C(=O)R^{16}$, $-SR^{16}$, $-R^{15}SR^{16}$, $-SSR^{16}$, $-R^{15}SSR^{16}$, $-S(=O)R^{16}$, $-R^{15}S(=O)R^{16}$, $-R^{15}C(=S)R^{16}$, $-R^{15}C(=S)SR^{16}$, $-R^{15}SO_3R^{16}$, $-SO_3R^{16}$, $-NNC(=S)R^{16}$, $-R^{15}NNC(=S)R^{16}$, $-R^{15}N=C=S$, $-NCO$, $-R^{15}NCO$, $-NO_2$,





[0067] R^{11} 및 R^{15} 가 서로 독립적으로 할로젠으로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬렌기; 할로젠으로 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 알케닐렌기; 할로젠으로 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 알키닐렌기; 할로젠으로 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 12의 시클로알킬렌기; 할로젠으로 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 40의 아릴렌기; 할로젠으로 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 40의 헤테로아릴렌기; 할로젠으로 치환 또는 비치환된 탄소수 7 내지 15의 알킬아릴렌기; 또는 할로젠으로 치환 또는 비치환된 탄소수 7 내지 15의 아랄킬렌기이고,

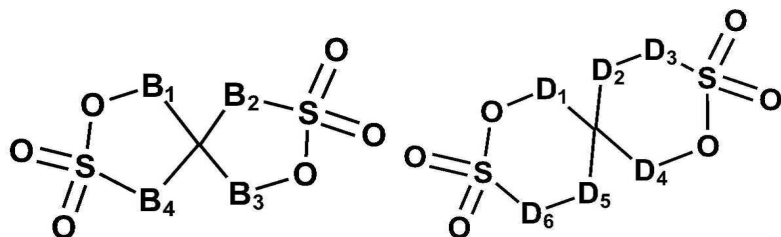
[0068] R¹², R¹³, R¹⁴ 및 R¹⁶이 서로 독립적으로 수소; 할로젠; 할로젠으로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬기; 할로젠으로 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 알케닐기; 할로젠으로 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 알킬닐기; 할로젠으로 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 12의 시클로알킬기; 할로젠으로 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 40의 아릴기; 할로젠으로 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 40의 헤테로아릴기; 할로젠으로 치환 또는 비치환된 탄소수 7 내지 15의 알킬아릴기; 할로젠으로 치환 또는 비치환된 탄소수 7 내지 15의 트리알킬실릴기; 또는 할로젠으로 치환 또는 비치환된 탄소수 7 내지 15의 아탈킬기이며,

[0069] k는 1 내지 20의 정수일 수 있다.

[0070] 예를 들어, 상기 헥테로원자를 포함하는 극성작용기에 포함된 알킬기, 알케닐기, 알키닐기, 시클로알킬기, 아릴기, 헥테로아릴기, 알킬아릴기, 트리알킬실릴기, 또는 아랄킬기에 치환된 할로젠은 불소(F)일 수 있다.

[0071] 예를 들어, 상기 디술포계 화합물은 하기 화학식 10 또는 11로 표시될 수 있다:

[0072] <화학식 10> <화학식 11>



[0073]

[0074] 상기 화학식 10 및 11 중, B₁, B₂, B₃, B₄, D₁, D₂, D₃, D₄, D₅ 및 D₆ 은 서로 독립적으로 -C(E₁)(E₂)-; 카르보닐기(-C(=O)-); 또는 술폰(sulfonyl)기(-S(=O)-)이며, E₁ 및 E₂는 서로 독립적으로 수소; 할로젠; 할로젠으로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬기; 할로젠으로 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 알케닐기; 할로젠으로 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 알키닐기; 할로젠으로 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 20의 시클로알케닐기; 할로젠으로 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 20의 헤테로사이클릴기; 할로젠으로 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 40의 아릴기; 또는 할로젠으로 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 40의 헤테로아릴기일 수 있다.

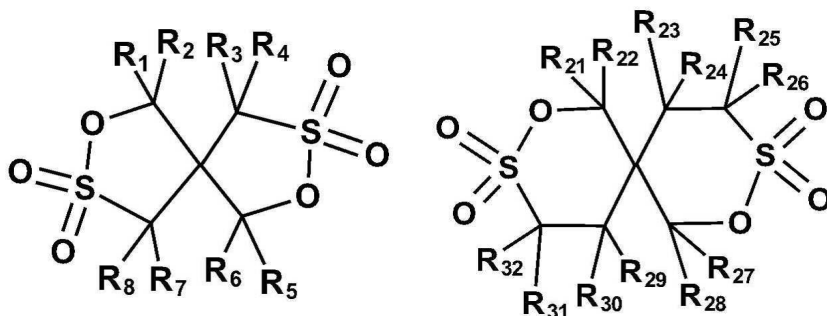
[0075] 예를 들어, 상기 E₁ 및 E₂는 서로 독립적으로 수소; 할로젠; 할로젠으로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 10의 알킬기; 할로젠으로 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 40의 아릴기; 또는 할로젠으로 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 40의 헤테로아릴기일 수 있다.

[0076] 예를 들어, 상기 E₁ 및 E₂는 서로 독립적으로 수소, F, Cl, Br, I, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기, tert-부틸기, 트리플루오로메틸기, 테트라플루오로에틸기, 페닐기, 나프틸기, 테트라플루오로페닐기, 피롤릴기, 또는 피리디닐기일 수 있다.

[0077] 예를 들어, 상기 E₁ 및 E₂는 서로 독립적으로 수소, 불소(F), 메틸기, 에틸기, 트리플루오로메틸기, 테트라플루오로에틸기 또는 페닐기일 수 있다.

[0078] 예를 들어, 상기 디술포계 화합물은 하기 화학식 12 또는 13으로 표시될 수 있다:

[0079] <화학식 12> <화학식 13>



[0080]

[0081] 상기 화학식 12 및 13 중, R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈, R₂₁, R₂₂, R₂₃, R₂₄, R₂₅, R₂₆, R₂₇, R₂₈, R₂₉, R₃₀, R₃₁ 및 R₃₂ 는 서로 독립적으로 수소; 할로젠; 할로젠으로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬기; 할로젠으로 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 40의 아릴기; 또는 할로젠으로 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 40의 헤테로아릴기일 수 있다.

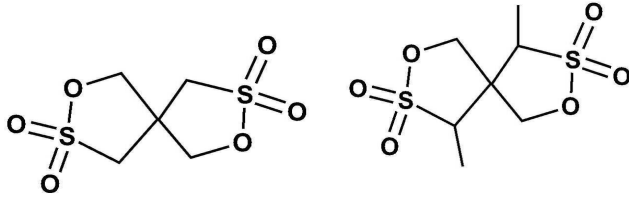
[0082] 예를 들어, 상기 R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈, R₂₁, R₂₂, R₂₃, R₂₄, R₂₅, R₂₆, R₂₇, R₂₈, R₂₉, R₃₀, R₃₁ 및 R₃₂는 서로 독립적으로 수소, F, Cl, Br, I, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기, tert-부틸기, 트리플루오로메틸기, 테트라플루오로에틸기, 페닐기, 나프틸기, 테트라플루오로페닐기, 피롤기, 또는 피리딘기일 수 있다.

[0083] 예를 들어, 상기 R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈, R₂₁, R₂₂, R₂₃, R₂₄, R₂₅, R₂₆, R₂₇, R₂₈, R₂₉, R₃₀, R₃₁ 및 R₃₂는 서로

로 독립적으로 수소, F, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 트리플루오로메틸기, 테트라플루오로에틸기, 또는 페닐기일 수 있다.

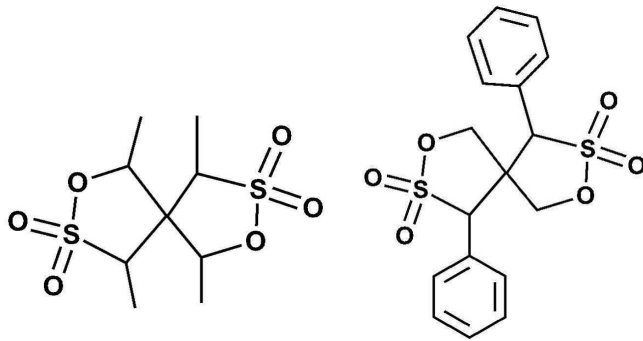
[0084] 구체적으로, 상기 디설통계 화합물은 하기 화학식 14 내지 25로 표시되는 화합물 일 수 있다:

[0085] <화학식 14> <화학식 15>



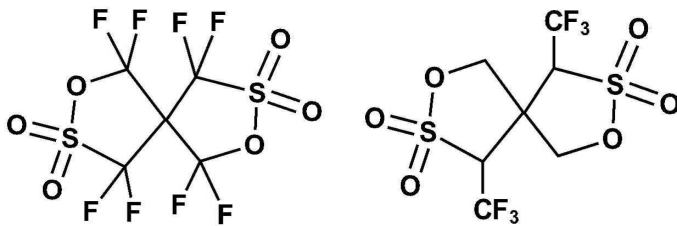
[0086]

[0087] <화학식 16> <화학식 17>



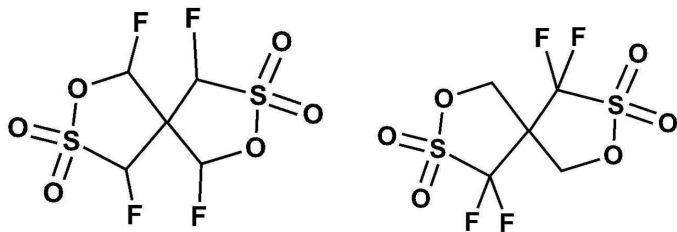
[0088]

[0089] <화학식 18> <화학식 19>



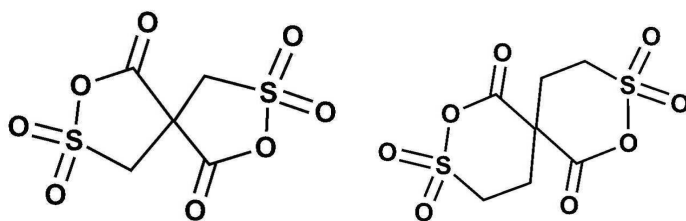
[0090]

[0091] <화학식 20> <화학식 21>



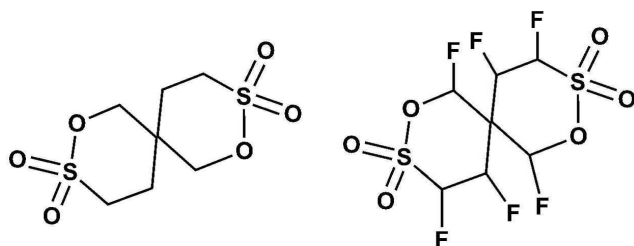
[0092]

[0093] <화학식 22> <화학식 23>



[0094]

[0095] <화학식 24> <화학식 25>



[0096]

[0097] 본 명세서에서, "탄소수 a 내지 b"의 a 및 b는 특정 작용기(group)의 탄소수를 의미한다. 즉, 상기 작용기는 a 부터 b까지의 탄소원자를 포함할 수 있다. 예를 들어, "탄소수 1 내지 4의 알킬기"는 1 내지 4의 탄소를 가지는 알킬기, 예를 들어 CH_3 -, CH_3CH_2 -, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$ -, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ -, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ -, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)$ - 또는 $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ -를 의미한다.

[0098] 특정 라디칼에 대한 명명법은 문맥에 따라 모노라디칼(mon-radical) 또는 디라디칼(di-radical)을 포함할 수 있다. 예를 들어, 치환기가 나머지 분자에 대하여 두개의 연결지점을 요구하면, 상기 치환기는 디라디칼로 이해되어야 한다. 예를 들어, 2개의 연결지점을 요구하는 알킬기로 특정된 치환기는 $-\text{CH}_2$ -, $-\text{CH}_2\text{CH}_2$ -, $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$ -, 등과 같은 디라디칼을 포함한다. "아킬렌"과 같은 다른 라디칼 명명법은 명확하게 상기 라디칼이 디라디칼임을 나타낸다.

[0099] 본 명세서에서, "알킬기" 또는 "알킬렌기"라는 용어는 분지된 또는 분지되지 않은 지방족 탄화수소기를 의미한다. 일 구현예에서 알킬기는 치환되거나 치환되지 않을 수 있다. 알킬기는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기, 이소부틸기, tert-부틸기, 펜틸기, 헥실기, 시클로프로필기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 시클로헵틸기 등을 포함하나 반드시 이들로 한정되지 않으며, 이들 각각은 선택적으로 치환되거나 치환되지 않을 수 있다. 일 구현예에서 알킬기는 1 내지 6의 탄소원자를 가질 수 있다. 예를 들어, 탄소수 1 내지 6의 알킬기는 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, 부틸, 이소-부틸, sec-부틸, 펜틸, 3-펜틸, 헥실 등일 수 있으나 반드시 이들로 한정되지 않는다.

[0100] 본 명세서에서, "시클로알킬기"라는 용어는 완전히 포화된 카보사이클 고리 또는 고리시스템을 의미한다. 예를 들어, 시클로프로필, 시클로부틸, 시클로펜틸, 시클로헥실을 의미한다.

[0101] 본 명세서에서, "알케닐기"라는 용어는 적어도 하나의 탄소-탄소 이중결합을 포함하는 2 내지 20의 탄소원자를 포함하는 탄화수소기로서 에테닐기, 1-프로페닐기, 2-프로페닐기, 2-메틸-1-프로페닐기, 1-부테닐기, 2-부테닐기, 시클로프로페닐기, 시클로펜테닐기, 시클로헥세닐기, 시클로헵테닐기 등을 포함하나 이들로 한정되지 않는다. 일 구현예에서, 알케닐기는 치환되거나 치환되지 않을 수 있다. 일 구현예에서, 알케닐기는 2 내지 40의 탄소원자를 가질 수 있다.

[0102] 본 명세서에서, "알키닐기"라는 용어는 적어도 하나의 탄소-탄소 삼중결합을 포함하는 2 내지 20의 탄소원자를 포함하는 탄화수소기로서 에티닐기, 1-프로피닐기, 1-부티닐기, 2-부티닐기 등을 포함하나 이들로 한정되지 않는다. 일 구현예에서, 알키닐기는 치환되거나 치환되지 않을 수 있다. 일 구현예에서, 알키닐기는 2 내지 40의 탄소원자를 가질 수 있다.

[0103] 본 명세서에서, "방향족"이라는 용어는 공액(conjugated) 파이 전자 시스템을 가지는 고리 또는 고리 시스템을 의미하며, 탄소고리 방향족(예를 들어, 페닐기) 및 헤테로고리 방향족기 (예를 들어, 피리딘)를 포함한다. 상기 용어는 전체 고리 시스템이 방향족이라면, 단일환고리 또는 융화된 다환고리(즉, 인접하는 원자쌍을 공유하는 고리)를 포함한다.

[0104] 본 명세서에서, "아릴기"라는 용어는 고리 골격이 오직 탄소만을 포함하는 방향족 고리 또는 고리 시스템(즉, 2 개의 인접하는 탄소 원자들을 공유하는 2 이상의 융화된(fused) 고리)을 의미한다. 상기 아릴기가 고리 시스템이면, 상기 시스템에서 각각의 고리는 방향족이다. 예를 들어, 아릴기는 페닐기, 비페닐기, 나프틸기, 페날트레닐기(phenanthrenyl), 나프타세닐기(naphthaceny) 등을 포함하나 이들로 한정되지 않는다. 상기 아릴기는 치환되거나 치환되지 않을 수 있다.

[0105] 본 명세서에서, "헤테로아릴기"라는 용어는 하나의 고리 또는 복수의 융화된 고리를 가지며, 하나 이상의 고리

원자가 탄소가 아닌, 즉 헤테로원자인, 방향족 고리 시스템을 의미한다. 용화된 고리 시스템에서, 하나 이상의 헤테로원자는 오직 하나의 고리에 존재할 수 있다. 예를 들어, 헤테로원자는 산소, 황 및 질소를 포함하나 반드시 이들로 한정되지 않는다. 예를 들어, 헤테로아릴기는 퓨라닐기(furanyl), 티에닐기(thienyl), 이미다졸릴기(imidazolyl), 퀴나졸리닐기(quinazoliny), 퀴놀리닐기(quinoliny), 이소퀴놀리닐기(isoquinoliny), 퀴녹살리닐기(quinoxaliny), 피리디닐기(pyridiny), 피롤릴기(pyrrolyl), 옥사졸릴기(oxazolyl), 인돌릴기(indoly), 등일 수 있으나 이들로 한정되지 않는다.

- [0106] 본 명세서에서, "아랄킬기", "알킬아릴기"라는 용어는 탄소수 7 내지 14의 아랄킬기 등과 같이, 알킬렌기를 경유하여 치환기로서 연결된 아릴기를 의미하며, 벤질기, 2-페닐에틸기, 3-페닐프로필기, 나프틸알킬기를 포함하나 이들로 한정되지 않는다. 일 구현예에서, 알킬렌기는 저급 알킬렌기(즉, 탄소수 1 내지 4의 알킬렌기)이다.
- [0107] 본 명세서에서, "시클로알케닐기"는 하나 이상의 이중결합을 가지는 카보사이틀 고리 또는 고리시스템으로서, 방향족 고리가 없는 고리 시스템이다. 예를 들어, 시클로헥세닐기이다.
- [0108] 본 명세서에서 "헤테로사이클릴기"는 고리 골격에 하나 이상의 헤테로원자를 포함하는 비방향족 고리 또는 고리 시스템이다.
- [0109] 본 명세서에서 "할로젠"은 원소주기율표의 17족에서 속하는 안정한 원소로서 예를 들어, 불소, 염소, 브롬 또는 요오드이며, 특히 불소 및/또는 염소이다.
- [0110] 본 명세서에서, 치환기는 치환되지 않는 모그룹(mother group)에서 하나 이상의 수소가 다른 원자나 작용기를 교환됨에 의하여 유도된다. 다르게 기재하지 않으면, 어떠한 작용기가 "치환된"것으로 여겨질 때, 그것은 상기 작용기가 탄소수 1 내지 40의 알킬기, 탄소수 2 내지 40의 알케닐기, 탄소수 3 내지 40의 시클로알킬기, 탄소수 3 내지 40의 시클로알케닐기, 탄소수 1 내지 40의 알킬기, 탄소수 7 내지 40의 아릴기에서 선택된 하나 이상의 치환기로 치환됨을 의미한다. 작용기가 "선택적으로 치환된다"고 기재되는 경우에, 상기 작용기가 상술한 치환기로 치환될 수 있다는 것을 의미한다.
- [0111] 전해질에서 유기용매는 저비점용매를 포함할 수 있다. 상기 저비점용매는 25℃, 1기압에서 비점이 200℃ 이하인 용매를 의미한다.
- [0112] 예를 들어, 상기 유기용매는 디알킬카보네이트, 고리형카보네이트, 선형 또는 고리형 에스테르, 선형 또는 고리형 아마이드, 지방족 니트릴, 선형 또는 고리형 에테르 및 이들의 유도체로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함할 수 있다.
- [0113] 보다 구체적으로, 상기 유기용매는 디메틸카보네이트(DMC), 에틸메틸카보네이트(EMC), 메틸프로필카보네이트, 에틸프로필카보네이트, 디에틸카보네이트(DEC), 디프로필카보네이트, 프로필렌카보네이트(PC), 에틸렌카보네이트(EC), 플루오로에틸렌카보네이트(FEC), 부틸렌카보네이트, 에틸프로피오네이트, 에틸부티레이트, 아세토니트릴, 석시노니트릴(SN), 디메틸술폭사이드, 디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드, 감마-발레로락톤, 감마-부티로락톤 및 테트라하이드로퓨란으로 구성된 군에서 선택된 하나 이상을 포함할 수 있으나 반드시 이들로 한정되지 않으며 당해 기술분야에서 사용될 수 있는 저비점용매라면 모두 가능하다.
- [0114] 다른 구현예에 따른 리튬전지는 양극; 음극 및 상술한 전해질을 포함한다. 상기 리튬 전지는 그 형태가 특별히 제한되지는 않으며, 리튬이온전지, 리튬이온폴리머전지, 리튬선택전지 등과 같은 리튬이차전지는 물론, 리튬일차 전지도 포함한다.
- [0115] 상기 리튬 전지에서 양극은 전이금속의 총중량을 기준으로 하여 니켈 함량이 20 내지 90 중량%, 예를 들어 30 내지 80 중량%인 니켈 리치(Nickel-rich) 리튬 니켈 복합 산화물을 포함할 수 있다. 이러한 니켈 리치 리튬 니켈 복합 산화물은 고온 성능에 대한 개선이 필요한데 상술한 리튬염과 디설통계 화합물을 전해질에 부가하면 고온에서의 저항 증가가 감소될 뿐만 아니라 충방전 특성이 개선된다.
- [0116] 상기 리튬 니켈 복합 산화물의 예로는 하기 화학식 27로 표시되는 화합물을 들 수 있다.
- [0117] [화학식 27]
- [0118]
$$\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{M}'_c\text{O}_2$$
- [0119] 상기 화학식 15 중, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 < b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.2$ 이고,
- [0120] M' 은 Al, Mn, Cr, Fe, Mg, Sr, V 또는 이들의 조합이다.

- [0121] 상술한 니켈 리치 리튬 니켈 복합 산화물은 예를 들어 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 와 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$, 또는 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 가 있다.
- [0122] 예를 들어, 상기 리튬 전지에서 음극은 흑연을 포함할 수 있다. 그리고, 상기 리튬전지는 4.35V 이상의 고전압을 가질 수 있다.
- [0123] 다른 일구현예에 따른 리튬전지는 양극은 $\text{Li}_{(3-f)}\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq f \leq 2$) 및 LiFePO_4 중에서 선택된 하나의 활물질을 포함한다. 이러한 리튬 전지에서 전해질은 예를 들어 화학식 5로 표시되는 화합물, 유기용매 및 화학식 1로 표시되는 디솔톤계 화합물을 함유한다.
- [0124] 예를 들어, 상기 리튬 전지는 다음과 같은 방법에 의하여 제조될 수 있다.
- [0125] 먼저 양극이 준비된다.
- [0126] 예를 들어, 양극 활물질, 도전제, 바인더 및 용매가 혼합된 양극 활물질 조성물이 준비된다. 상기 양극 활물질 조성물이 금속 집전체 위에 직접 코팅되어 양극판이 제조된다. 다르게는, 상기 양극 활물질 조성물이 별도의 지지체 상에 캐스팅된 다음, 상기 지지체로부터 박리된 필름이 금속 집전체상에 라미네이션되어 양극판이 제조될 수 있다. 상기 양극은 상기에서 열거한 형태에 한정되는 것은 아니고 상기 형태 이외의 형태일 수 있다.
- [0127] 양극 활물질은 상술한 바와 같이 니켈 리치 리튬 니켈 복합 산화물을 사용하는 경우 리튬전지의 수명 특성과 직류내부저항(direct current internal resistance: DCIR) 및 가스 발생량이 감소되어 전지 성능을 향상시킬 수 있다.
- [0128] 상기 양극 활물질은 또한 리튬 복합 산화물로서, 당업계에서 통상적으로 사용되는 것이면 제한 없이 모두 사용될 수 있다. 이러한 리튬 복합 산화물을 상기한 니켈 리치 리튬 니켈 복합 산화물과 함께 사용하는 것도 가능하다.
- [0129] 예를 들어, 코발트, 망간, 니켈, 및 이들의 조합에서 선택되는 금속과 리튬과의 복합 산화물 중 1종 이상의 것을 사용할 수 있으며, 그 구체적인 예로는, $\text{Li}_a\text{A}_{1-b}\text{B}_b\text{D}_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, 및 $0 \leq b \leq 0.5$ 이다); $\text{Li}_a\text{E}_{1-b}\text{B}_b\text{O}_{2-c}\text{D}_c$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$ 이다); $\text{LiE}_{2-b}\text{B}_b\text{O}_{4-c}\text{D}_c$ (상기 식에서, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$ 이다); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{B}_c\text{D}_a$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < a \leq 2$ 이다); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{B}_c\text{O}_{2-a}\text{F}_a$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < a < 2$ 이다); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{B}_c\text{O}_{2-a}\text{F}_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < a < 2$ 이다); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Mn}_b\text{B}_c\text{D}_a$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < a \leq 2$ 이다); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Mn}_b\text{B}_c\text{O}_{2-a}\text{F}_a$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < a < 2$ 이다); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Mn}_b\text{B}_c\text{O}_{2-a}\text{F}_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < a < 2$ 이다); $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{E}_c\text{G}_d\text{O}_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.9$, $0 \leq c \leq 0.5$, $0.001 \leq d \leq 0.1$ 이다.); $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{Mn}_d\text{GeO}_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.9$, $0 \leq c \leq 0.5$, $0 \leq d \leq 0.5$, $0.001 \leq e \leq 0.1$ 이다.); $\text{Li}_a\text{NiG}_b\text{O}_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0.001 \leq b \leq 0.1$ 이다.); $\text{Li}_a\text{CoG}_b\text{O}_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0.001 \leq b \leq 0.1$ 이다.); $\text{Li}_a\text{MnG}_b\text{O}_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0.001 \leq b \leq 0.1$ 이다.); $\text{Li}_a\text{Mn}_2\text{G}_b\text{O}_4$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0.001 \leq b \leq 0.1$ 이다.); QO_2 ; QS_2 ; LiQS_2 ; V_2O_5 ; LiV_2O_5 ; LiIO_2 ; LiNiVO_4 ; $\text{Li}_{(3-f)}\text{J}_2(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq f \leq 2$); $\text{Li}_{(3-f)}\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq f \leq 2$); LiFePO_4 의 화학식 중 어느 하나로 표현되는 화합물을 사용할 수 있다:
- [0130] 상기 화학식에 있어서, A는 Ni, Co, Mn, 또는 이들의 조합이고; B는 Al, Ni, Co, Mn, Cr, Fe, Mg, Sr, V, 희토류 원소 또는 이들의 조합이고; D는 O, F, S, P, 또는 이들의 조합이고; E는 Co, Mn, 또는 이들의 조합이고; F는 F, S, P, 또는 이들의 조합이고; G는 Al, Cr, Mn, Fe, Mg, La, Ce, Sr, V, 또는 이들의 조합이고; Q는 Ti, Mo, Mn, 또는 이들의 조합이고; I는 Cr, V, Fe, Sc, Y, 또는 이들의 조합이며; J는 V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, 또는 이들의 조합이다.
- [0131] 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, 하이드록사이드, 코팅 원소의 옥시하이드록사이드

드, 코팅 원소의 옥시카보네이트, 또는 코팅 원소의 하이드록시카보네이트의 코팅 원소 화합물을 포함할 수 있다. 이들 코팅층을 이루는 화합물은 비정질 또는 결정질일 수 있다. 상기 코팅층에 포함되는 코팅 원소로는 Mg, Al, Co, K, Na, Ca, Si, Ti, V, Sn, Ge, Ga, B, As, Zr 또는 이들의 혼합물을 사용할 수 있다. 코팅층 형성 공정은 상기 화합물에 이러한 원소들을 사용하여 양극 활물질의 물성에 악영향을 주지 않는 방법(예를 들어 스프레이 코팅, 침지법 등)으로 코팅할 수 있으면 어떠한 코팅 방법을 사용하여도 무방하며, 이에 대하여는 당해 분야에 종사하는 사람들에게 잘 이해될 수 있는 내용이므로 자세한 설명은 생략하기로 한다.

[0132] 상기 도전재로는 카본블랙, 흑연미립자 등이 사용될 수 있으나, 이들로 한정되지 않으며, 당해 기술분야에서 도전재로 사용될 수 있는 것이라면 모두 사용될 수 있다.

[0133] 상기 바인더로는 비닐리덴 플루오라이드/헥사플루오로프로필렌 코폴리머, 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF), 폴리아크릴로니트릴, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리테트라플루오로에틸렌 및 그 혼합물 또는 스티렌 부타디엔 고무계 폴리머 등이 사용될 수 있으나, 이들로 한정되지 않으며 당해 기술분야에서 바인더로 사용될 수 있는 것이라면 모두 사용될 수 있다.

[0134] 상기 용매로는 N-메틸피롤리돈, 아세톤 또는 물 등이 사용될 수 있으나, 이들로 한정되지 않으며 당해 기술분야에서 사용될 수 있는 것이라면 모두 사용될 수 있다.

[0135] 상기, 양극 활물질, 도전재, 바인더 및 용매의 함량은 리튬 전지에서 통상적으로 사용되는 수준이다. 리튬전지의 용도 및 구성에 따라 상기 도전재, 바인더 및 용매 중 하나 이상이 생략될 수 있다.

[0136] 다음으로 음극이 준비된다.

[0137] 예를 들어, 음극활물질, 도전재, 바인더 및 용매를 혼합하여 음극활물질 조성물이 준비된다. 상기 음극활물질 조성물이 금속 집전체 상에 직접 코팅 및 건조되어 음극판이 제조된다. 다르게는, 상기 음극활물질 조성물이 별도의 지지체상에 캐스팅된 다음, 상기 지지체로부터 박리된 필름이 금속 집전체상에 라미네이션되어 음극판이 제조될 수 있다.

[0138] 상기 음극활물질은 당해 기술분야에서 리튬전지의 음극활물질로 사용될 수 있는 것이라면 모두 가능하다. 예를 들어, 리튬 금속, 리튬과 합금 가능한 금속, 전이금속 산화물, 비전이금속산화물 및 탄소계 재료로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상을 포함할 수 있다.

[0139] 예를 들어, 상기 리튬과 합금가능한 금속은 Si, Sn, Al, Ge, Pb, Bi, Sb Si-Y 합금(상기 Y는 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 13족 원소, 14족 원소, 전이금속, 희토류 원소 또는 이들의 조합 원소이며, Si는 아님), Sn-Y 합금(상기 Y는 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 13족 원소, 14족 원소, 전이금속, 희토류 원소 또는 이들의 조합 원소이며, Sn은 아님) 등일 수 있다. 상기 원소 Y로는 Mg, Ca, Sr, Ba, Ra, Sc, Y, Ti, Zr, Hf, Rf, V, Nb, Ta, Db, Cr, Mo, W, Sg, Tc, Re, Bh, Fe, Pb, Ru, Os, Hs, Rh, Ir, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, B, Al, Ga, Sn, In, Ti, Ge, P, As, Sb, Bi, S, Se, Te, Po, 또는 이들의 조합일 수 있다.

[0140] 예를 들어, 상기 전이금속 산화물은 리튬 티탄 산화물, 바나듐 산화물, 리튬 바나듐 산화물 등일 수 있다.

[0141] 예를 들어, 상기 비전이금속 산화물은 SnO_2 , SiO_x ($0 < x < 2$) 등일 수 있다.

[0142] 상기 탄소계 재료로는 결정질 탄소, 비정질 탄소 또는 이들의 혼합물일 수 있다. 상기 결정질 탄소는 무정형, 판상, 린편상(flake), 구형 또는 섬유형의 천연 흑연 또는 인조 흑연과 같은 흑연일 수 있으며, 상기 비정질 탄소는 소프트 카본(soft carbon: 저온 소성 탄소) 또는 하드 카본(hard carbon), 메조페이스 피치(mesophase pitch) 탄화물, 소성된 코크스 등일 수 있다.

[0143] 음극활물질 조성물에서 도전재 및 바인더는 상기 양극활물질 조성물의 경우와 동일한 것을 사용할 수 있다.

[0144] 상기 음극활물질, 도전재, 바인더 및 용매의 함량은 리튬 전지에서 통상적으로 사용하는 수준이다. 리튬전지의 용도 및 구성에 따라 상기 도전재, 바인더 및 용매 중 하나 이상이 생략될 수 있다.

[0145] 다음으로, 상기 양극과 음극 사이에 삽입될 세퍼레이터가 준비된다.

[0146] 상기 세퍼레이터는 리튬 전지에서 통상적으로 사용되는 것이라면 모두 사용가능하다. 전해질의 이온 이동에 대하여 저저항이면서 전해액 흡습 능력이 우수한 것이 사용될 수 있다. 예를 들어, 유리 섬유, 폴리에스테르, 테프론, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE) 또는 이들의 조합물 중에서 선택된 것으로서, 부직포 또는 직포 형태이어도 무방하다. 예를 들어, 리튬이온전지에는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등

과 같은 권취 가능한 세퍼레이터가 사용되며, 리튬이온폴리머전지에는 전해질 함침 능력이 우수한 세퍼레이터가 사용될 수 있다. 예를 들어, 상기 세퍼레이터는 하기 방법에 따라 제조될 수 있다.

[0147] 고분자 수지, 충전제 및 용매를 혼합하여 세퍼레이터 조성물이 준비된다. 상기 세퍼레이터 조성물이 전극 상부에 직접 코팅 및 건조되어 세퍼레이터가 형성될 수 있다. 또는, 상기 세퍼레이터 조성물이 지지체상에 캐스팅 및 건조된 후, 상기 지지체로부터 박리시킨 세퍼레이터 필름이 전극 상부에 라미네이션되어 세퍼레이터가 형성될 수 있다.

[0148] 상기 세퍼레이터 제조에 사용되는 고분자 수지는 특별히 한정되지 않으며, 전극판의 결합재에 사용되는 물질들이 모두 사용될 수 있다. 예를 들어, 비닐리덴플루오라이드/헥사플루오로프로필렌 코폴리머, 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF), 폴리아크릴로니트릴, 폴리메틸메타크릴레이트 또는 이들의 혼합물 등이 사용될 수 있다.

[0149] 다음으로, 상술한 전해질이 준비된다.

[0150] 도 5에서 보여지는 바와 같이 상기 리튬전지(51)는 양극(53), 음극(52) 및 세퍼레이터(54)를 포함한다. 상술한 양극(53), 음극(52) 및 세퍼레이터(54)가 와인딩되거나 접혀서 전지케이스(55)에 수용된다. 이어서, 상기 전지케이스(55)에 전해질이 주입되고 캡(cap) 어셈블리(56)로 밀봉되어 리튬전지(51)가 완성된다. 상기 전지케이스는 원통형, 각형, 박막형 등일 수 있다. 예를 들어, 상기 리튬전지는 대형박막형전지일 수 있다. 상기 리튬전지는 리튬이온전지일 수 있다.

[0151] 상기 양극 및 음극 사이에 세퍼레이터가 배치되어 전지구조체가 형성될 수 있다. 상기 전지구조체가 바이셀 구조로 적층된 다음, 유기 전해액에 함침되고, 얻어진 결과물이 파우치에 수용되어 밀봉되면 리튬이온폴리머전지가 완성된다.

[0152] 또한, 상기 전지구조체는 복수개 적층되어 전지팩을 형성하고, 이러한 전지팩이 고용량 및 고출력이 요구되는 모든 기기에 사용될 수 있다. 예를 들어, 노트북, 스마트폰, 전기차량 등에 사용될 수 있다.

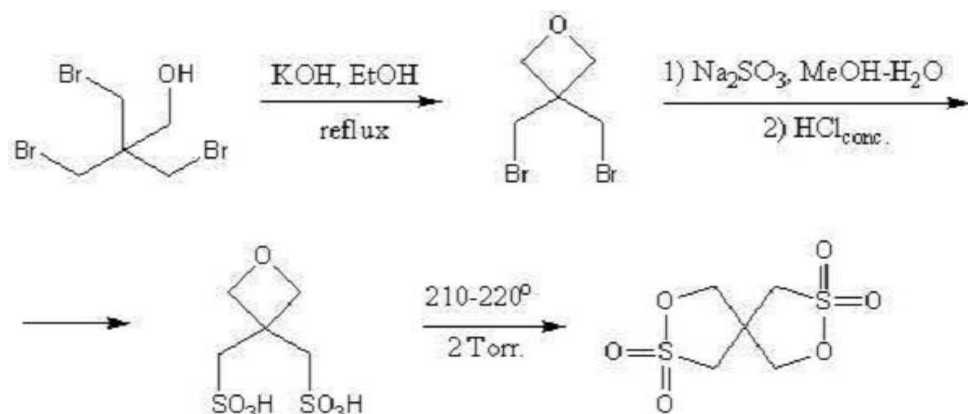
[0153] 또한, 상기 리튬 전지는 수명특성 및 고출특성이 우수하므로 전기차량(electric vehicle, EV)에 사용될 수 있다. 예를 들어, 플러그인하이브리드차량(plug-in hybrid electric vehicle, PHEV) 등의 하이브리드차량에 사용될 수 있다. 또한, 많은 양의 전력 저장이 요구되는 분야에 사용될 수 있다. 예를 들어, 전기 자전거, 전동 공구 등에 사용될 수 있다.

[0154] 이하의 실시예 및 비교예를 통하여 본 발명이 더욱 상세하게 설명된다. 단, 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것으로서 이들만으로 본 발명의 범위가 한정되는 것이 아니다.

[0155] 제조예 1: 하기 화학식 14의 화합물 합성

[0156] 하기 화학식 14의 화합물은 하기 반응 스킴 1에 따라 제조될 수 있다.

[0157] <반응식 1>



[0158] <화학식 14>

[0160] 200ml의 에탄올에 수산화칼륨 10.34 g (0.156 mole)이 용해된 용액을 200ml 에탄올에 펜타에리스리톨트리브로마이드(pentaerythritol tribromide)가 50 g (0.154 mole) 용해된 용액에 적하한 후 상기 혼합물을 30분간 환류(reflux)시켰다. 이어서, 상온까지 냉각시킨 후 KBr을 여과하고, 에탄올을 증발시키고, 잔류물을 진공에서 증

류시켜 3,3-비스(브로모메틸)옥사시클로부탄(3,3-bis(bromomethyl)oxacyclobutane) 28 g (0.115 mole)을 수득하였다(75%, b.p. 72-78°C @ 10 mmHg).

[0161] ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ 3.84 (s, 4H), 4.42 (s, 4H), 4.58 (s, 4H).

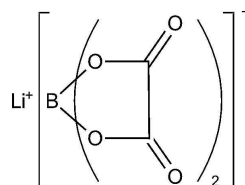
[0162] 94ml의 메탄올과 28ml의 물의 혼합용매에 3,3-비스(브로모메틸)옥사시클로부탄 28 g (0.115 mole)이 용해된 용액을 252ml이 물에 Na_2SO_3 44.8 g (0.358 mol)이 용해된 용액에 적하하였다. 상기 혼합물을 3.5h 동안 환류시킨 후 용매를 진공에서 제거하였다. 잔류물을 상온에서 200ml 진한 염산(conc. HCl)으로 처리한 후 NaCl을 여과하였다. 술폰산 용액을 진공에서 여과한 후 잔류 오일을 2mmHg의 압력에서 210-220°C로 2시간 동안 가열하였다. 얻어진 흑색 덩어리(mass)를 끓는(boiling) 디옥산으로 추출한 후, 상기 용액이 뜨거운 상태에서 여과하였다. 상기 여과된 용액이 냉각된 후에 디술폰이 결정화되었다.

[0163] 수율: 10 g (38%, m.p. 244-246 °C). ^1H NMR (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$): δ 3.87 (s, 2H), 3.88 (s, 2H), 4.58 (s, 4H).

[0164] 실시예 1: 전해질의 제조

[0165] 에틸렌카보네이트(EC), 에틸메틸카보네이트(EMC) 및 디메틸카보네이트(DMC)의 2:4:4 부피비 혼합용매에, 화학식 8로 표시되는 LiBOB 1 중량% 및 제조예 1에 따라 얻은 화학식 14로 표시되는 화합물 1중량%를 첨가하여 전해질을 제조하였다.

[0166] <화학식 8>

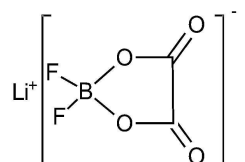


[0167]

[0168] 실시예 2: 전해질의 제조

[0169] LiBOB 대신 화학식 7로 표시되는 LiFOB을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법에 따라 실시하여 전해질을 제조하였다.

[0170] <화학식 7>



[0171]

[0172] 실시예 3: 전해질의 제조

[0173] LiBOB의 함량이 2 중량%로 변화된 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법에 따라 실시하여 전해질을 제조하였다.

[0174] 실시예 4-5: 전해질의 제조

[0175] LiBOB 1 중량 대신 LiBOB 0.5 중량% 및 3 중량%로 각각 변화된 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법에 따라 실시하여 전해질을 제조하였다.

[0176] 실시예 6-7: 전해질의 제조

[0177] LiFOB 1 중량 대신 LiFOB 0.5 중량% 및 3 중량%로 각각 변화된 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법에 따라 실시하여 전해질을 제조하였다.

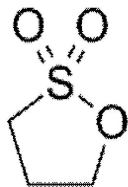
[0178] 비교예 1: 전해질의 제조

[0179] 첨가제인 상기 화학식 3의 화합물을 첨가하지 않은 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 전해질을 제조하였다.

[0180] 비교예 2: 전해질의 제조

[0181] 상기 화학식 3의 화합물 대신 하기 화학식 26의 프로판술통을 1중량% 첨가한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 유기전해액을 제조하였다.

[0182] <화학식 26>

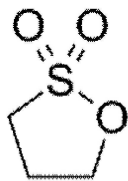


[0183]

[0184] 비교예 3: 전해질의 제조

[0185] 상기 화학식 3의 화합물 대신 하기 화학식 26의 프로판술통을 1중량% 첨가한 것을 제외하고는, 실시예 2와 동일한 방법으로 유기전해액을 제조하였다.

[0186] <화학식 26>



[0187]

[0188] 제작예 1: 리튬 전지의 제조

[0189] 인조 흑연(BSG-L, Tianjin BTR New Energy Technology Co., Ltd.) 98중량%, 스티렌-부타디엔 고무(SBR)바인더(ZEON) 1.0중량% 및 카르복시메틸셀룰로오스(CMC, NIPPON A&L) 1.0중량%를 혼합한 후 증류수에 투입하고 기계식 교반기를 사용하여 60분간 교반하여 음극활물질 슬러리를 제조하였다. 상기 슬러리를 닥터 블레이드를 사용하여 10 μ m 두께의 구리 집전체 위에 약 60 μ m 두께로 도포하고 100℃의 열풍건조기에서 0.5시간 동안 건조한 후 진공, 120℃의 조건에서 4시간 동안 다시 한번 건조하고, 압연(roll press)하여 음극을 제조하였다.

[0190] 양극 활물질 97.45중량%, 도전재로서 인조흑연(SFG6, Timcal) 분말 0.5중량%, 카본블랙(Ketjenblack, ECP) 0.7중량%, 개질 아크릴로니트릴 고무(BM-720H, Zeon Corporation) 0.25중량%, 폴리비닐리덴플루오라이드(PVdF, S6020, Solvay) 0.9중량%, 폴리비닐리덴플루오라이드(PVdF, S5130, Solvay) 0.2중량%를 혼합하여 N-메틸-2-피롤리돈 용매에 투입한 후 기계식 교반기를 사용하여 30분간 교반하여 양극활물질 슬러리를 제조하였다.

[0191] 양극 활물질로는 8:2 혼합중량비의 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 와 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 의 혼합물을 사용하였다.

[0192] 상기 슬러리를 닥터 블레이드를 사용하여 20 μ m 두께의 알루미늄 집전체 위에 약 60 μ m 두께로 도포하고 100℃의 열풍건조기에서 0.5시간 동안 건조한 후 진공, 120℃의 조건에서 4시간 동안 다시 한번 건조하고, 압연(roll press)하여 양극을 제조하였다.

[0193] 세퍼레이터로서 양극측에 세라믹이 코팅된 두께 14 μ m 폴리에틸렌 세퍼레이터 및 전해액으로서 상기 실시예 1에서 제조된 전해질을 사용하여 리튬전지를 제조하였다.

[0194] 제작예 2-제작예 7: 리튬전지의 제조

[0195] 실시예 1에서 제조된 전해질 대신 실시예 2 내지 7에서 제조된 전해질을 각각 사용한 것을 제외하고는, 제작예 1과 동일한 방법으로 리튬전지를 제조하였다.

[0196] 비교제작예 1-3: 리튬전지의 제조

[0197] 실시예 1에서 제조된 전해질 대신 비교예 1 내지 비교예 3에서 제조된 전해질을 사용한 것을 제외하고는, 제작예 1과 동일한 방법으로 리튬전지를 제조하였다.

- [0198] 참고제작예 1: 리튬전지의 제조
- [0199] 양극 활물질로서 8:2 혼합중량비의 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 와 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 의 혼합물 대신 $\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$ (이하, MCM111이라고 함)을 사용한 것을 제외하고는, 제작예 1과 동일한 방법에 따라 실시하여 리튬 전지를 제조하였다.
- [0200] 참고제작예 2: 리튬전지의 제조
- [0201] 양극 활물질로서 8:2 혼합중량비의 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 와 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 의 혼합물 대신 $\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$ (이하, MCM111이라고 함)을 사용한 것을 제외하고는, 제작예 2와 동일한 방법에 따라 실시하여 리튬 전지를 제조하였다.
- [0202] 평가예 1: 상온(25℃) 수명
- [0203] 1)제작예 1-2 및 비교제작예 1-3
- [0204] 상기 제작예 1-2 및 비교제작예 1-3에 따라 제조된 리튬전지를 25℃에서 0.1C rate의 전류로 전압이 4.30V(vs. Li)에 이를 때까지 정전류 충전하고, 이어서 정전압 모드에서 4.30V를 유지하면서 0.05C rate의 전류에서 컷오프(cut-off)하였다. 이어서, 방전시에 전압이 2.8V(vs. Li)에 이를 때까지 0.1C rate의 정전류로 방전하였다 (화성단계, 1st 사이클).
- [0205] 상기 화성단계의 1st 사이클을 거친 리튬전지를 25℃에서 0.2C rate의 전류로 전압이 4.30V(vs. Li)에 이를 때까지 정전류 충전하고, 이어서 정전압 모드에서 4.30V를 유지하면서 0.05C rate의 전류에서 컷오프(cut-off)하였다. 이어서, 방전시에 전압이 2.8V(vs. Li)에 이를 때까지 0.2C rate의 정전류로 방전하였다(화성단계, 2nd 사이클).
- [0206] 상기 화성단계를 거친 리튬전지를 25℃에서 1.0C rate의 전류로 전압이 4.30V(vs. Li)에 이를 때까지 정전류 충전하고, 이어서 정전압 모드에서 4.30V를 유지하면서 0.05C rate의 전류에서 컷오프(cut-off)하였다. 이어서, 방전시에 전압이 2.75V(vs. Li)에 이를 때까지 1.0C rate의 정전류로 방전하는 사이클을 300th 사이클까지 반복하였다.
- [0207] 상기 모든 충방전 사이클에서 하나의 충전/방전 사이클 후 20분간의 정지 시간을 두었다.
- [0208] 상기 충방전 실험 결과의 일부를 도 1에 나타내었다. 300th 사이클에서의 용량유지율은 하기 식 1로 정의된다.
- [0209] <식 1>
- [0210] 용량 유지율=[300th 사이클에서의 방전용량/1st 사이클에서의 방전용량]×100
- [0211] 도 1에 나타난 바와 같이, 제작예 1 및 2에 따른 리튬전지는 비교제작예 1와
- [0212] 종래의 첨가제를 포함하는 비교제작예 2 및 3의 리튬전지에 비하여 상온에서의 방전용량 및 수명특성이 현저히 향상되었다.
- [0213] 2) 제작예 1-2 및 참고제작예 1-2
- [0214] 제작예 1-2 및 참고제작예 1-2에 따라 제조된 리튬전지에 대하여 상술한 제작예 1-2 및 비교제작예 1-3에 대한 리튬전지의 상온에서의 용량유지율 평가방법과 동일하게 실시하여 상온에서의 방전용량 및 용량유지율을 평가하였다.
- [0215] 평가 결과, NCM 111을 양극 활물질로서 사용한 양극을 채용한 참고제작예 1-2에 따라 제조된 리튬전지는 제작예 1-2에 따라 제조된 리튬전지의 상온 수명 특성의 약 98%를 갖는 것으로 나타났다. 그리고 제작예 1-2에 따라 제조된 리튬전지는 참고제작예 1-2에 따라 제조된 리튬전지에 비하여 방전용량이 향상되었다. 이와 같이 제작예 1-2에 따라 제조된 리튬전지는 니켈 함량이 높은 양극 활물질을 함유한 양극을 채용하여 방전용량이 우수하면서도 상온 수명도 우수한 것으로 나타났다.
- [0216] 평가예 2: 고온(45℃) 수명 특성
- [0217] 1)제작예 1-3 및 비교제작예 1-3

- [0218] 상기 제작예 1 내지 3 및 비교제작예 1 내지 3에서 제조된 리튬전지의 고온
- [0219] 수명 특성은 충방전온도가 45℃로 변화되고 방전시에 전압이 2.75V(vs. Li)에 이를 때까지 1.0C rate의 정전류로 방전하는 사이클을 400th 사이클까지 실시한 것을 제외하고는 상기 평가예 1에 따라 제작예 1-2 및 비교제작예 1-3에 따라 제조된 리튬 전지에 대하여 상온 수명 특성 평가와 동일한 방법에 따라 실시하여 평가하였다.
- [0220] 상기 모든 충방전 사이클에서 하나의 충전/방전 사이클 후 약 20분간의 정지 시간을 두었다.
- [0221] 상기 충방전 실험 결과의 일부를 하기 도 2에 나타내었다.
- [0222] 도 2에서 보여지는 바와 같이, 제작예 1 및 2의 리튬전지는 첨가제가 없는 비교제작예 1 내지 3의 리튬전지에 비하여 고온에서의 방전용량 및 수명특성이 현저히 향상되었다.
- [0223] 2)제작예 1-2 및 참고제작예 1-2
- [0224] 참고제작예 1-2에 따라 제조된 리튬전지에 대하여 상술한 제작예 1-2 및
- [0225] 비교제작예 1-3에 대한 리튬전지의 고온 수명 평가방법과 동일하게 실시하여 고온에서의 방전용량 및 용량유지율을 평가하였다.
- [0226] 평가 결과, NCM 111을 양극 활물질로서 사용한 양극을 채용한 참고제작
- [0227] 예 1-2에 따라 제조된 리튬전지는 제작예 1-2에 따라 제조된 리튬전지의 고온(45℃) 수명 특성의 약 97%를 갖는 것으로 나타났다. 그리고 제작예 1-2에 따라 제조된 리튬전지는 참고제작예 1-2에 따라 제조된 리튬전지에 비하여 고온에서 방전용량이 향상되었다. 이와 같이 제작예 1-2에 따라 제조된 리튬전지는 니켈 함량이 높은 양극 활물질을 함유한 양극을 채용하여 고온에서 방전용량이 우수하면서도 수명 특성도 우수한 것으로 나타났다.
- [0228] 평가예 3: 고온(60℃)에서 저장 후 충방전 특성 평가
- [0229] 상기 제작예 1 내지 3 및 비교제작예 1 내지 3에서 제조된 리튬전지를 25℃에서 0.1C rate의 전류로 전압이 4.30V(vs. Li)에 이를 때까지 정전류 충전하고, 이어서 정전압 모드에서 4.30V를 유지하면서 0.05C rate의 전류에서 컷오프(cut-off)하였다. 이어서, 방전시에 전압이 2.8V(vs. Li)에 이를 때까지 0.1C rate의 정전류로 방전하였다(화성단계, 1st 사이클).
- [0230] 상기 화성단계의 1st 사이클을 거친 리튬전지를 25℃에서 0.2C rate의 전류로 전압이 4.30V(vs. Li)에 이를 때까지 정전류 충전하고, 이어서 정전압 모드에서 4.30V를 유지하면서 0.05C rate의 전류에서 컷오프(cut-off)하였다. 이어서, 방전시에 전압이 2.8V(vs. Li)에 이를 때까지 0.2C rate의 정전류로 방전하였다(화성단계, 2nd 사이클).
- [0231] 상기 화성단계를 거친 리튬전지를 25℃에서 1.0C rate의 전류로 전압이 4.30V(vs. Li)에 이를 때까지 정전류 충전하고, 이어서 정전압 모드에서 4.30V를 유지하면서 0.05C rate의 전류에서 컷오프(cut-off)하여 SOC 100% 상태로 4.3V 만충전상태를 만들었다.
- [0232] 상기 충전된 전지를 60℃ 오븐에 10일, 30일 동안 보관한 후, 상기 전지를 꺼내 0.1C 의 속도로 2.8 V까지 4th 사이클의 방전을 진행하였다.
- [0233] 상기 충방전 실험 결과의 일부를 하기 도 3 및 표 1에 나타내었다.
- [0234] 고온 방치후 시간 경과에 따른 용량변화율은 하기 식 2로 정의된다.
- [0235] <식 2>
- [0236] 용량 변화율=[10일 경과후의 방전용량/고온 방치하기 이전의 초기 방전용량]×100

표 1

구 분	용량(mAh)			용량변화율(%)		
	초기	10D	30D	초기	10D	30D
제작예 1	295.860	281.56	258.11	100	95.17	87.24
제작예 2	296.378	279.90	257.00	100	94.68	86.71
제작예 3	298.601	282.08	257.12	100	94.47	85.91
비교제작예 1	299.626	283.20	250.11	100	94.52	83.47

비교제작예 2	297.919	282.13	256.25	100	94.71	85.01
비교제작예 3	298.901	283.00	255.95	100	94.68	85.63

[0238] 상기 표 1 및 도 3에서 보여지는 바와 같이, 제작예 1 내지 3의 리튬전지는 첨가제가 없는 비교제작예 1 내지 3의 리튬전지에 비하여 용량변화율이 작아 고온에서 용량 저하가 감소된다는 것을 알 수 있다.

[0239] 평가예 4: 고온(60℃) 저장 후 직류저항(DC IR)

[0240] 상기 제작예 1 내지 3 및 비교제작예 1 내지 3에서 제조된 리튬 전지에 대하여 상온(25℃)에서, 60℃의 오븐에 넣지 않은 전지 및 60℃의 오븐에 10일 및 30일 동안 보관한 후 꺼낸 전지에 대하여, 직류저항(CD-IR)을 하기 방법으로 측정하였다.

[0241] 1st 사이클에서 0.5C의 전류로 SOC 50%의 전압까지 충전한 후 0.02C에서 컷오프한 후 10분 휴지시킨 후,

[0242] 0.5C로 30초간 정전류 방전한 후, 30초 휴지시킨 후, 0.5C로 30초 정전류 충전시키고 10분 휴지시키고,

[0243] 1.0C로 30초간 정전류 방전한 후, 30초 휴지시킨 후, 0.5C로 1분 정전류 충전시키고 10분 휴지시키고,

[0244] 2.0C로 30초간 정전류 방전한 후, 30초 휴지시킨 후, 0.5C로 2분 정전류 충전시키고 10분 휴지시키고,

[0245] 3.0C로 30초간 정전류 방전한 후, 30초 휴지시킨 후, 0.5C로 2분 정전류 충전시키고 10분 휴지시켰다.

[0246] 각각의 C-rate 별 30초 동안의 평균 전압강하값이 직류 전압값이다.

[0247] 측정된 직류 저항의 일부를 하기 도 4 및 표 2에 나타내었다.

[0248] 고온 저장 후 시간 경과에 따른 저항증가율은 하기 식 3으로 정의된다.

[0249] <식 3>

[0250] 저항 증가율=[고온 저장후의 직류저항/고온 저장하기 이전의 초기 저항]×100

표 2

[0251]

구 분	저항(mΩ)			저항증가율(%)		
	초기	10D	30D	초기	10D	30D
제작예 1	254.283	245.009	262.731	100%	96.35%	103.32%
제작예 2	244.298	235.808	261.418	100%	96.52%	107.01%
제작예 3	258.414	253.589	270.703	100%	98.13%	104.76%
비교제작예 1	242.507	250.765	287.066	100%	103.41%	118.37%
비교제작예 2	252.499	249.713	273.326	100%	98.90%	108.25%
비교제작예 3	245.781	240.271	270.223	100%	97.76%	109.94%

[0252] 상기 표 2에서 10D 및 30D는 각각 10일 및 30일 저장한 경우에 대한 것이다.

[0253] 상기 표 2 및 도 4에서 보여지는 바와 같이, 제작예 1 내지 3의 리튬 전지는 첨가제가 없는 비교제작예 1 내지 3의 리튬 전지에 비하여 저항증가율이 감소되는 것으로 나타났다.

부호의 설명

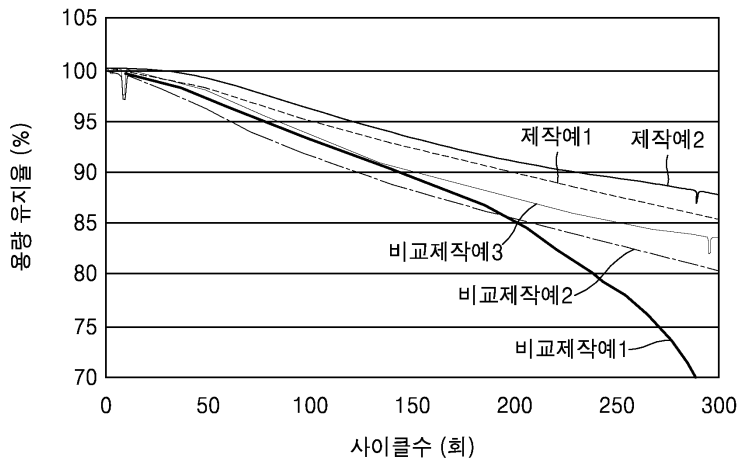
[0254] 51: 리튬전지 52: 음극

53: 양극 54: 세퍼레이터

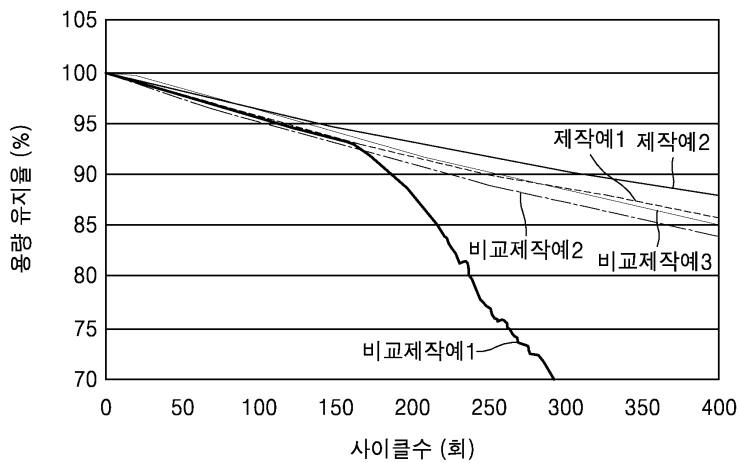
55: 전지케이스 56: 캡 어셈블리

도면

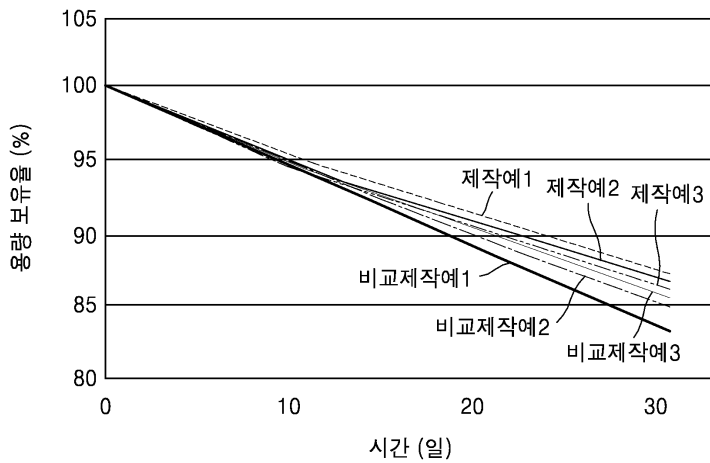
도면1



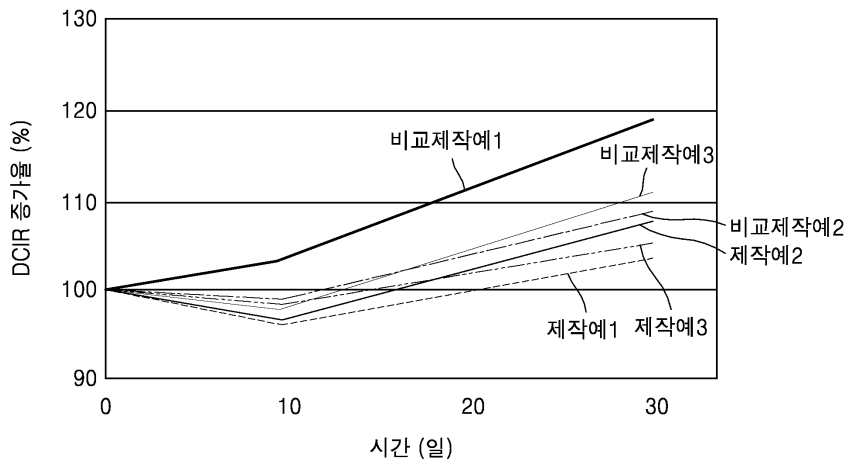
도면2



도면3



도면4



도면5

