



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0017536
(43) 공개일자 2025년02월04일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 10/0567 (2010.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 10/0569 (2010.01) H01M 4/525 (2010.01)
H01M 4/583 (2010.01)
- (52) CPC특허분류
H01M 10/0567 (2013.01)
H01M 10/052 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2023-0098399
- (22) 출원일자 2023년07월27일
심사청구일자 2024년07월29일

- (71) 출원인
삼성에스디아이 주식회사
경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20 (공세동)
- (72) 발명자
이하림
경기도 수원시 영통구 삼성로 130(매탄동)
배태현
경기도 수원시 영통구 삼성로 130(매탄동)
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인
팬코리아특허법인

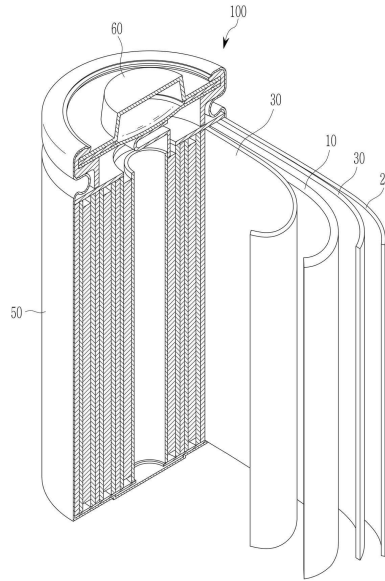
전체 청구항 수 : 총 17 항

(54) 발명의 명칭 리튬 이차 전지

(57) 요약

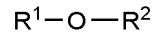
리튬 이차 전지에 관한 것으로서, 상기 리튬 이차 전지는 양극 활물질을 포함하는 양극; 음극 활물질을 포함하는 음극; 및 전해액을 포함하되, 상기 음극의 합제 밀도는 1.7 g/cc 이상이고, 상기 전해액은 리튬염; 비수성 유기 용매; 하기 화학식 1로 표시되는 제1 첨가제; 하기 화학식 2로 표시되는 제2 첨가제; 및 하기 화학식 3으로 표시 (뒷면에 계속)

대표도 - 도1

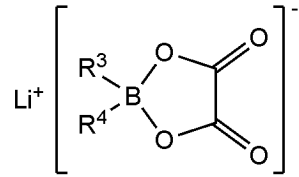


되는 제3 첨가제를 포함한다.

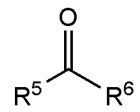
[화학식 1]



[화학식 2]



[화학식 3]



(상기 각 화학식에 대한 설명은 명세서에 따른다.)

(52) CPC특허분류

H01M 10/0569 (2013.01)

H01M 4/525 (2013.01)

H01M 4/583 (2013.01)

Y02E 60/10 (2020.08)

(72) 발명자

김상형

경기도 수원시 영통구 삼성로 130(매탄동)

손승현

경기도 수원시 영통구 삼성로 130(매탄동)

신영경

경기도 수원시 영통구 삼성로 130(매탄동)

김상훈

경기도 수원시 영통구 삼성로 130 (매탄동)

유아름

경기도 수원시 영통구 삼성로 130(매탄동)

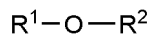
명세서

청구범위

청구항 1

양극 활물질을 포함하는 양극;
음극 활물질을 포함하는 음극; 및
전해액을 포함하되,
상기 음극의 합제 밀도는 1.7 g/cc 이상이고,
상기 전해액은
리튬염;
비수성 유기 용매;
하기 화학식 1로 표시되는 제1 첨가제;
하기 화학식 2로 표시되는 제2 첨가제; 및
하기 화학식 3으로 표시되는 제3 첨가제를 포함하는,
리튬 이차 전지:

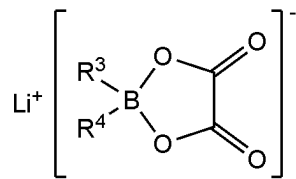
[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

R^1 및 R^2 는 각각 독립적으로, 불소 원자, 또는 탄소수 1 내지 10의 플루오로알킬기이고;

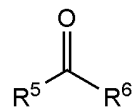
[화학식 2]



상기 화학식 2에서,

R^3 및 R^4 는 각각 독립적으로, 할로겐 원자, 또는 탄소수 1 내지 10의 플루오로알킬기이고;

[화학식 3]



상기 화학식 3에서,

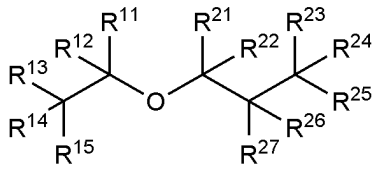
R^5 및 R^6 는 각각 독립적으로, 불소 원자, 또는 탄소수 1 내지 10의 플루오로알킬기이다.

청구항 2

제1항에서,

상기 제1 첨가제는 하기 화학식 1-1로 표시되는 리튬 이차 전지:

[화학식 1-1]



상기 화학식 1-1에서,

R^{11} 내지 R^{15} 는 각각 수소 원자 또는 불소 원자이되, 상기 R^{11} 내지 R^{15} 중 적어도 하나는 불소 원자이고;

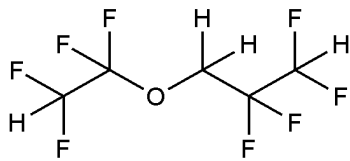
R^{21} 내지 R^{27} 은 각각 수소 원자 또는 불소 원자이되, 상기 R^{21} 내지 R^{27} 중 적어도 하나는 불소 원자이다.

청구항 3

제1항에서,

상기 제1 첨가제는 하기 화학식 1-1-1로 표시되는 리튬 이차 전지:

[화학식 1-1-1]



청구항 4

제1항에서,

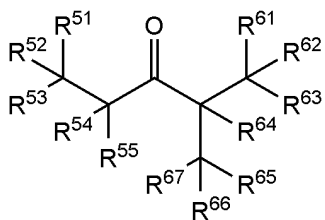
R^3 및 R^4 는 모두 불소 원자인 리튬 이차 전지.

청구항 5

제1항에서,

상기 제3 첨가제는 하기 화학식 3-1로 표시되는 리튬 이차 전지:

[화학식 3-1]



상기 화학식 3-1에서,

R^{51} 내지 R^{55} 는 각각 수소 원자 또는 불소 원자이되, 상기 R^{51} 내지 R^{55} 중 적어도 하나는 불소 원자이고;

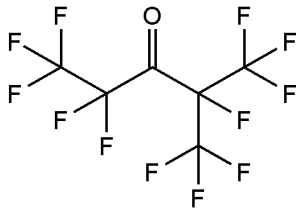
R^{61} 내지 R^{67} 은 각각 수소 원자 또는 불소 원자이되, 상기 R^{41} 내지 R^{47} 중 적어도 하나는 불소 원자이다.

청구항 6

제1항에서,

상기 제3 첨가제는 하기 화학식 3-1-1로 표시되는 리튬 이차 전지:

[화학식 3-1-1]



청구항 7

제1항에서,

상기 제1 첨가제는, 상기 전해액의 총량에 대해, 1 내지 20 중량%로 포함되는 리튬 이차 전지.

청구항 8

제1항에서,

상기 제2 첨가제는, 상기 전해액의 총량에 대해, 1 내지 10 중량%로 포함되는 리튬 이차 전지.

청구항 9

제1항에서,

상기 제3 첨가제는, 상기 전해액의 총량에 대해, 1 내지 10 중량%로 포함되는 리튬 이차 전지.

청구항 10

제1항에서,

상기 제1 첨가제 10 중량부에 대하여, 상기 제2 첨가제는 1 내지 100 중량부 포함되고, 상기 제3 첨가제는 1 내지 100 중량부 포함되는 리튬 이차 전지.

청구항 11

제1항에서,

상기 비수성 유기 용매는 카보네이트계 용매 및 프로피오네이트계 용매를 포함하는 리튬 이차 전지.

청구항 12

제11항에서,

상기 프로피오네이트계 용매는, 상기 비수성 유기 용매의 총량에 대해, 70 부피% 이상 포함되는 리튬 이차 전지.

청구항 13

제1항에서,

상기 리튬염은 LiPF_6 인 리튬 이차 전지.

청구항 14

제1항에서,

상기 리튬염의 농도는 0.1M 내지 2.0M인 리튬 이차 전지.

청구항 15

제1항에서,

상기 양극 활물질은 리튬 니켈계 산화물, 리튬 코발트계 산화물, 리튬 망간계 산화물, 리튬인산철계 화합물, 코발트-프리 니켈-망간계 산화물, 또는 이들의 조합을 포함하는 리튬 이차 전지.

청구항 16

제1항에서,

상기 음극 활물질은 탄소계 음극 활물질, Si계 음극 활물질, 또는 이들의 조합을 포함하는 리튬 이차 전지.

청구항 17

제1항에서,

상기 리튬 이차 전지의 충전 상한 전압은 4.5 V 이상인 리튬 이차 전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 리튬 이차 전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 최근 휴대전화, 노트북 컴퓨터, 전기 자동차 등 전지를 사용하는 전자기구의 급속한 보급에 수반하여 에너지 밀도가 높고 고용량인 이차 전지의 수요가 급속히 증대되고 있다. 이에 따라, 리튬 이차 전지의 성능 향상을 위한 연구개발이 활발하게 진행되고 있다.

[0004] 리튬 이차 전지는 리튬 이온의 삽입(intercalation) 및 탈리(deintercalation)가 가능한 활물질을 포함하는 양극 및 음극과, 전해액을 포함하는 전지로서, 리튬 이온이 양극 및 음극에서 삽입/탈리될 때의 산화 및 환원 반응에 의해 전기 에너지를 생산한다.

[0005] 최근 리튬 이차 전지의 개발 방향 중 하나는 음극을 고밀도화하는 것이다. 그런데, 음극을 고밀도화하면 허공 용적(void volume)이 감소하여, 음극에 함침되는 전해액의 양이 증가되고, 전지의 두께 증가 및 수명 감소를 야

기한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 일 구현예는 음극을 고밀도화하면서도, 전지의 두께 증가 및 수명 감소를 억제하는 리튬 이차 전지를 제공하는 것이다.

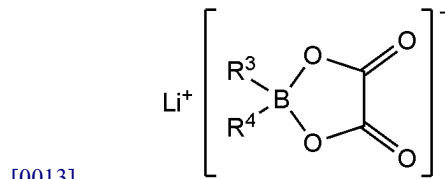
과제의 해결 수단

[0009] 일 구현예는 양극 활물질을 포함하는 양극; 음극 활물질을 포함하는 음극; 및 전해액을 포함하되, 상기 음극의 합제 밀도는 1.7 g/cc 이상이고, 상기 전해액은 리튬염; 비수성 유기 용매; 하기 화학식 1로 표시되는 제1 첨가제; 하기 화학식 2로 표시되는 제2 첨가제; 및 하기 화학식 3으로 표시되는 제3 첨가제를 포함하는, 리튬 이차 전지를 제공한다:

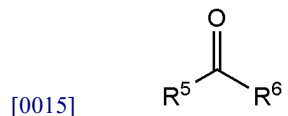
[0010] [화학식 1]



[0012] [화학식 2]



[0014] [화학식 3]



발명의 효과

[0017] 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지는, 음극을 고밀도화하면서도, 전지의 두께 증가 및 수명 감소를 억제할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0019] 도 1 내지 도 4는 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지를 도시한 개략도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0020] 이하, 본 발명의 구현예를 상세하게 설명하기로 한다. 다만, 이는 예시로서 제시되는 것으로서, 이에 의해 본 발명이 제한되지 않으며, 본 발명은 후술한 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다.

[0021] 본 명세서에서 특별한 언급이 없는 한, 층, 막, 영역, 판 등의 부분이 다른 부분 "위에" 있다고 할 때, 이는 다른 부분 "바로 위에" 있는 경우 뿐만 아니라 그 중간에 또 다른 부분이 있는 경우도 포함한다.

[0022] 본 명세서에서 특별한 언급이 없는 한, 단수로 표시한 것은 복수 또한 포함할 수 있다. 아울러, 특별한 언급이

없는 한, "A 또는 B"는 "A를 포함하거나, B를 포함하거나, A 및 B를 포함하는"을 의미할 수 있다.

- [0023] 본 명세서에서 "이들의 조합"이란, 구성물의 혼합물, 적층물, 복합체, 공중합체, 합금, 블렌드, 및 반응 생성물 등을 의미할 수 있다.
- [0024] 본 명세서에서 "음극의 합제 밀도"란, 음극에서 집전체를 제외한 성분(활물질, 도전제, 결합제 등)의 중량을 부피로 나누어서 계산된 값이다.
- [0025] 본 명세서 내 화학식에서 별도의 정의가 없는 한, 화학 결합이 그려져야 하는 위치에 화학결합이 그려져 있지 않은 경우는 상기 위치에 수소 원자가 결합되어 있음을 의미한다.
- [0026] 본 명세서에서 "플루오로알킬기"란 수소 원자의 일부 또는 전부가 불소 원자로 치환된 알킬기를 의미한다.
- [0027] 본 명세서에서 "피플루오로알킬기"란 수소 원자의 전부가 불소 원자로 치환된 알킬기를 의미한다.

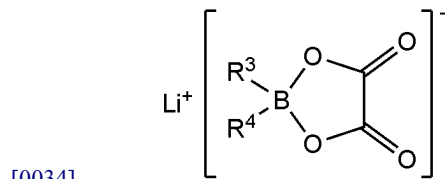
[0029] (리튬 이차 전지)

[0030] 일 구현예는 양극 활물질을 포함하는 양극; 음극 활물질을 포함하는 음극; 및 전해액을 포함하되, 상기 음극의 합제 밀도는 1.7 g/cc 이상이고, 상기 전해액은 리튬염; 비수성 유기 용매; 하기 화학식 1로 표시되는 제1 첨가제; 하기 화학식 2로 표시되는 제2 첨가제; 및 하기 화학식 3으로 표시되는 제3 첨가제를 포함하는, 리튬 이차 전지를 제공한다:

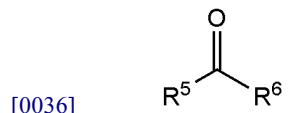
[0031] [화학식 1]



[0033] [화학식 2]



[0035] [화학식 3]



[0038] 상기 제1 첨가제 및 제3 첨가제는 하나의 분자 내에 친수성과 소수성을 함께 갖는 계면활성제로서 기능한다.

[0039] 구체적으로, 상기 제1 첨가제는 중심에 에터기를 포함하고, 그 양측에 불소 원자 또는 탄소수 1 내지 10의 플루오로알킬기를 포함한다. 여기서, 에터기는 친수성기이고, 불소 원자 또는 탄소수 1 내지 10의 플루오로알킬기는 소수성기이다.

[0040] 또한, 상기 제3 첨가제는 중심에 케톤기를 포함하고, 그 양측에 불소 원자 또는 탄소수 1 내지 10의 플루오로알킬기를 포함한다. 여기서, 케톤기는 친수성기이고, 불소 원자 또는 탄소수 1 내지 10의 플루오로알킬기는 소수성기이다.

[0041] 이에, 상기 제1 첨가제 및 상기 제3 첨가제를 동시에 포함하는 전해액을 사용하면, 양극 및 음극에 대한 젖음성이 개선되어, 양극과 전해액의 계면에서는 리튬 양이온(Li⁺)이 균일하게 형성되며, 음극과 전해액의 계면에서는 안정한 SEI 피막이 형성되면서 리튬 덴드라이트의 석출이 억제된다.

[0043] 한편, 상기 제2 첨가제는 플루오로기가 치환된 옥살레이토보레이트 화합물로서, 여기서 플루오로기가 리튬염(예를 들어, LiPF_6)을 안정화한다.

[0044] 이에, 상기 제2 첨가제를 포함하는 전해액을 사용하면, HF의 생성이 억제되어, 양극 활물질로부터의 전이금속 용출, 음극과 전해액 계면의 SEI 피막 손상 등이 방지된다.

[0046] 따라서, 상기 제1 첨가제 내지 상기 제3 첨가제를 동시에 포함하는 전해액을 사용하면, 음극의 합제 밀도를 1.7 g/cc 이상으로 고밀도화하면서도, 전지의 두께 증가 및 수명 감소를 억제할 수 있다.

[0048] 이하, 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지를 더 상세히 설명한다.

[0050] **음극의 합제 밀도**

[0051] 일반적으로 알려진 리튬 이차 전지는 합제 밀도가 1.7 g/cc 미만인 음극을 사용하나, 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지는 합제 밀도가 1.7 g/cc 이상인 음극을 사용한다.

[0052] 상기 음극의 합제 밀도에 대한 상한은 특별히 한정하지 않으나, 2.0 g/cc 이하, 1.9 g/cc 이하, 1.8 g/cc 이하 일 수 있다.

[0054] **제1 첨가제**

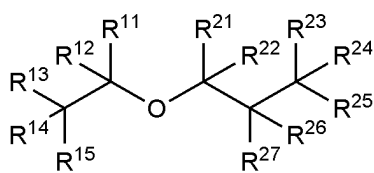
[0055] 상기 화학식 1에서, R^1 및 R^2 는 각각 독립적으로, 불소 원자, 또는 탄소수 1 내지 10의 플루오로알킬기이다.

[0056] 예컨대, R^1 은 탄소수 2의 플루오로알킬기일 수 있다.

[0057] 또한, R^2 는 탄소수 3의 플루오로알킬기일 수 있다.

[0059] 상기 제1 첨가제는 하기 화학식 1-1로 표시될 수 있다:

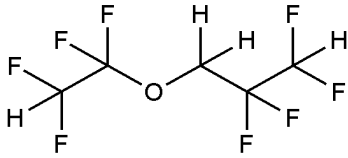
[0060] [화학식 1-1]



[0061] 상기 화학식 1-1에서, R^{11} 내지 R^{15} 는 각각 수소 원자 또는 불소 원자이되, 상기 R^{11} 내지 R^{15} 중 적어도 하나는 불소 원자이고; R^{21} 내지 R^{27} 은 각각 수소 원자 또는 불소 원자이되, 상기 R^{21} 내지 R^{27} 중 적어도 하나는 불소 원자이다.

[0064] 상기 제1 첨가제의 대표적인 예는 하기와 같다:

[0065] [화학식 1-1-1]



[0066]

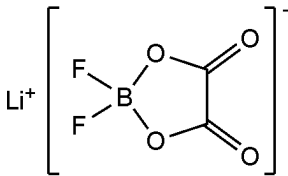
[0068] **제2 첨가제**

[0069] 상기 화학식 2에서, R³ 및 R⁴은 각각 독립적으로, 할로겐 원자, 또는 탄소수 1 내지 10의 플루오로알킬기이다.

[0070] 예컨대, R³ 및 R⁴은 모두 불소 원자일 수 있다.

[0072] 상기 제2 첨가제의 대표적인 예는 하기와 같다:

[0073] [화학식 2-1]



[0074]

[0075] 상기 화학식 2-1로 표시되는 제2 첨가제는 리튬디플루오로(옥살레이트)보레이트(Lithium difluoro(oxalato)borate, LiDFOB)이다.

[0077] **제3 첨가제**

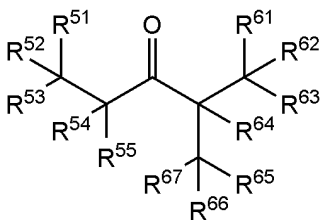
[0078] 상기 화학식 3에서, R⁵ 및 R⁶은 각각 독립적으로, 불소 원자, 또는 탄소수 1 내지 10의 플루오로알킬기이다.

[0079] 예컨대, R⁵는 탄소수 2의 플루오로알킬기 또는 퍼플루오로알킬기일 수 있다.

[0080] 또한, R⁶은 탄소수 3의 플루오로알킬기 또는 퍼플루오로알킬기일 수 있다.

[0082] 상기 제3 첨가제는 하기 화학식 3-1로 표시될 수 있다:

[0083] [화학식 3-1]

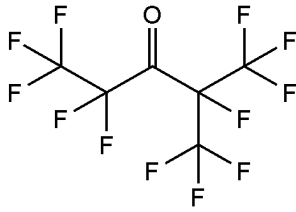


[0084]

[0085] 상기 화학식 3-1에서, R⁵¹ 내지 R⁵⁵는 각각 수소 원자 또는 불소 원자이되, 상기 R³¹ 내지 R³⁵ 중 적어도 하나는 불소 원자이고; R⁶¹ 내지 R⁶⁷은 각각 수소 원자 또는 불소 원자이되, 상기 R⁴¹ 내지 R⁴⁷ 중 적어도 하나는 불소 원자이다.

[0087] 상기 제3 첨가제의 대표적인 예는 하기와 같다:

[0088] [화학식 3-1-1]



[0089]

[0091] **제1 첨가제 내지 제3 첨가제의 함량**

[0092] 상기 제1 첨가제는, 상기 전해액의 총량에 대해, 1 내지 20 중량%, 1 내지 15 중량%, 또는 1 내지 10 중량% 포함될 수 있다.

[0093] 상기 제1 첨가제가 상기 범위를 초과하여 과량 포함되는 경우, 상기 제1 첨가제를 포함하는 전해액의 점도가 지나치게 증가하여, 양극 및 음극에 대한 젖음성이 오히려 감소할 수 있다. 한편, 상기 제1 첨가제의 함량이 상기 범위 미만으로 소량 포함되는 경우, 계면활성제로서의 효과가 미미할 수 있다.

[0095] 상기 제2 첨가제는, 상기 전해액의 총량에 대해, 0.1 내지 10 중량%, 0.5 내지 5 중량%, 또는 1 내지 2 중량% 포함될 수 있다.

[0096] 상기 제2 첨가제가 상기 범위를 초과하여 과량 포함되는 경우, 오히려 부반응이 일어날 수 있다. 한편, 상기 제2 첨가제의 함량이 상기 범위 미만으로 소량 포함되는 경우, 그 효과가 미미할 수 있다.

[0098] 상기 제3 첨가제는, 상기 전해액의 총량에 대해, 1 내지 10 중량%, 1 내지 7 중량%, 또는 1 내지 5 중량% 포함될 수 있다.

[0099] 상기 제3 첨가제가 상기 범위를 초과하여 과량 포함되는 경우, 상기 제3 첨가제를 포함하는 전해액의 점도가 지나치게 증가하여, 양극 및 음극에 대한 젖음성이 오히려 감소할 수 있다. 한편, 상기 제3 첨가제의 함량이 상기 범위 미만으로 소량 포함되는 경우, 계면활성제로서의 효과가 미미할 수 있다.

[0101] 상기 제1 첨가제 10 중량부에 대하여, 상기 제2 첨가제는 1 내지 100 중량부 포함되고, 상기 제3 첨가제는 1 내지 100 중량부 포함될 수 있다.

[0102] 일 예로, 상기 제1 첨가제 10 중량부에 대하여, 상기 제2 첨가제는 2 내지 50 중량부 포함되고, 상기 제3 첨가제는 2 내지 50 중량부 포함될 수 있다.

[0103] 일 예로, 상기 제1 첨가제 10 중량부에 대하여, 상기 제2 첨가제는 5 내지 20 중량부 포함되고, 상기 제3 첨가제는 5 내지 20 중량부 포함될 수 있다.

[0104] 이 범위에서, 상기 제1 첨가제 내지 상기 제3 첨가제의 효과가 조화를 이룰 수 있다.

[0106] **비수성 유기 용매**

[0107] 상기 비수성 유기 용매는 전지의 전기화학적 반응에 관여하는 이온들이 이동할 수 있는 매질 역할을 한다.

[0108] 상기 비수성 유기 용매는 카보네이트계, 에스터계, 에터계, 케톤계, 또는 알코올계 용매, 비양자성 용매 또는 이들의 조합일 수 있다.

[0109] 상기 카보네이트계 용매로는 다이메틸 카보네이트(DMC), 디에틸 카보네이트(DEC), 디프로필 카보네이트(DPC), 메틸프로필 카보네이트(MPC), 에틸프로필 카보네이트(EPC), 메틸에틸 카보네이트(MEC), 에틸렌 카보네이트(EC), 프로필렌 카보네이트(PC), 부틸렌 카보네이트(BC) 등이 사용될 수 있다. 에스터계 용매로는 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, n-프로필 아세테이트, 다이메틸아세테이트, 메틸 프로피오네이트, 에틸 프로피오네이트

트, 프로필 프로피오네이트, 데카놀라이드(decanolide), 메발로노락톤(mevalonolactone), 발레로락톤(valerolactone), 카프로락톤(caprolactone) 등이 사용될 수 있다. 에터계 용매로는 다이부틸 에테르, 테트라글라이름, 다이글라이름, 다이메톡시에탄, 2-메틸테트라하이드로퓨란, 2,5-다이메틸테트라하이드로퓨란, 테트라하이드로퓨란 등이 사용될 수 있다. 또한, 케톤계 용매로는 사이클로헥산 등 사용될 수 있다. 알코올계 용매로는 에틸알코올, 아이소프로필 알코올 등이 사용될 수 있으며, 비양자성 용매로는 R-CN(R은 탄소수 2 내지 20의 직쇄상, 분지상, 또는 환 구조의 탄화수소기이며, 이중결합, 방향 환, 또는 에터기를 포함할 수 있다) 등의 나이트릴류; 다이메틸폼아마이드 등의 아마이드류; 1,3-다이옥솔란, 1,4-다이옥솔란 등의 다이옥솔란류; 설포란(sulfolane)류 등이 사용될 수 있다.

- [0111] 상기 비수성 유기 용매는 단독으로 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있다.
- [0112] 후자의 경우, 상기 비수성 유기 용매는 카보네이트계 용매 및 프로피오네이트계 용매를 포함할 수 있다.
- [0113] 상기 프로피오네이트계 용매 전체는, 상기 비수성 유기 용매의 총량에 대해, 70 부피% 이상 포함될 수 있다. 이 경우, 리튬 이차 전지의 고전압 및/또는 고온 특성을 개선할 수 있다.
- [0114] 예컨대, 상기 비수성 유기 용매는 에틸렌 카보네이트(EC), 프로필렌 카보네이트(PC), 에틸 프로피오네이트(EP) 및 프로필 프로피오네이트(PP)의 혼합 용매일 수 있다.

[0116] **리튬염**

- [0117] 상기 리튬염은 유기용매에 용해되어, 전지 내에서 리튬 이온의 공급원으로 작용하여 기본적인 리튬 이차 전지의 작동을 가능하게 하고, 양극과 음극 사이의 리튬 이온의 이동을 촉진하는 역할을 하는 물질이다.
- [0118] 상기 리튬염으로는 LiPF₆를 사용할 수 있다.
- [0119] 상기 리튬염의 농도는 0.1M 내지 2.0M일 수 있다.

[0121] **양극 활물질**

- [0122] 양극 활물질로는 리튬의 가역적인 인터칼레이션 및 디인터칼레이션이 가능한 화합물(리티에이트 인터칼레이션 화합물)을 사용할 수 있다. 구체적으로는 코발트, 망간, 니켈, 및 이들의 조합에서 선택되는 금속과 리튬과의 복합 산화물 중 1종 이상의 것을 사용할 수 있다.
- [0123] 상기 복합 산화물은 리튬 전이금속 복합 산화물일 수 있으며, 구체적인 예로는 리튬 니켈계 산화물, 리튬 코발트계 산화물, 리튬 망간계 산화물, 리튬인산철계 화합물, 코발트-프리 니켈-망간계 산화물, 또는 이들의 조합을 들 수 있다.
- [0124] 일 예로는 하기 화학식 중 어느 하나로 표현되는 화합물을 사용할 수 있다. $Li_aA_{1-b}X_bO_{2-c}D_c$ ($0.90 \leq a \leq 1.8, 0 \leq b \leq 0.5, 0 \leq c \leq 0.05$); $Li_aMn_{2-b}X_bO_{4-c}D_c$ ($0.90 \leq a \leq 1.8, 0 \leq b \leq 0.5, 0 \leq c \leq 0.05$); $Li_aNi_{1-b-c}Co_bX_cO_{2-a}D_a$ ($0.90 \leq a \leq 1.8, 0 \leq b \leq 0.5, 0 \leq c \leq 0.5, 0 < a < 2$); $Li_aNi_{1-b-c}Mn_bX_cO_{2-a}D_a$ ($0.90 \leq a \leq 1.8, 0 \leq b \leq 0.5, 0 \leq c \leq 0.5, 0 < a < 2$); $Li_aNi_bCo_cL^1_dG_eO_2$ ($0.90 \leq a \leq 1.8, 0 \leq b \leq 0.9, 0 \leq c \leq 0.5, 0 \leq d \leq 0.5, 0 \leq e \leq 0.1$); $Li_aNiG_bO_2$ ($0.90 \leq a \leq 1.8, 0.001 \leq b \leq 0.1$); $Li_aCoG_bO_2$ ($0.90 \leq a \leq 1.8, 0.001 \leq b \leq 0.1$); $Li_aMn_{1-b}G_bO_2$ ($0.90 \leq a \leq 1.8, 0.001 \leq b \leq 0.1$); $Li_aMn_2G_bO_4$ ($0.90 \leq a \leq 1.8, 0.001 \leq b \leq 0.1$); $Li_aMn_{1-g}G_gPO_4$ ($0.90 \leq a \leq 1.8, 0 \leq g \leq 0.5$); $Li_{(3-f)}Fe_2(PO_4)_3$ ($0 \leq f \leq 2$); Li_aFePO_4 ($0.90 \leq a \leq 1.8$).
- [0125] 상기 화학식에 있어서, A는 Ni, Co, Mn, 또는 이들의 조합이고; X는 Al, Ni, Co, Mn, Cr, Fe, Mg, Sr, V, 희토류 원소 또는 이들의 조합이고; D는 O, F, S, P, 또는 이들의 조합이고; G는 Al, Cr, Mn, Fe, Mg, La, Ce, Sr, V, 또는 이들의 조합이고; L¹은 Mn, Al 또는 이들의 조합이다.
- [0126] 일 예로 상기 양극 활물질은 리튬 전이금속 복합 산화물에서 리튬을 제외한 금속 100 몰%에 대한 니켈의 함량이 80 몰% 이상, 85 몰% 이상, 90 몰% 이상, 91 몰% 이상, 또는 94 몰% 이상이고 99 몰% 이하인 고니켈계 양극 활

물질일 수 있다. 고니켈계 양극 활물질은 높은 용량을 구현할 수 있어 고용량, 고밀도 리튬 이차 전지에 적용될 수 있다.

- [0127] 양극 활물질은 예를 들어, 하기 화학식 11로 표시되는 리튬 니켈계 산화물, 하기 화학식 12로 표시되는 리튬 코발트계 산화물, 하기 화학식 13으로 표시되는 리튬인산철계 화합물, 화학식 14로 표시되는 코발트-프리 리튬 니켈-망간계 산화물, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.
- [0128] [화학식 11]
- [0129] $Li_{a1}Ni_{x1}M^1_{y1}M^2_{z1}O_{2-b1}X_{b1}$
- [0130] 상기 화학식 11에서, $0.9 \leq a1 \leq 1.8$, $0.3 \leq x1 \leq 1$, $0 \leq y1 \leq 0.7$, $0 \leq z1 \leq 0.7$, $0.9 \leq x1+y1+z1 \leq 1.1$, 및 $0 \leq b1 \leq 0.1$ 이고, M^1 및 M^2 는 각각 독립적으로 Al, B, Ba, Ca, Ce, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Mo, Nb, Si, Sn, Sr, Ti, V, W, 및 Zr로 이루어지는 그룹에서 선택되는 하나 이상의 원소이고, X는 F, P 및 S로 이루어지는 그룹에서 선택되는 하나 이상의 원소이다.
- [0131] 상기 화학식 1에서, $0.6 \leq x1 \leq 1$, $0 \leq y1 \leq 0.4$, 및 $0 \leq z1 \leq 0.4$ 이거나, 또는 $0.8 \leq x1 \leq 1$, $0 \leq y1 \leq 0.2$, 및 $0 \leq z1 \leq 0.2$ 일 수 있다.
- [0132] [화학식 12]
- [0133] $Li_{a2}Co_{x2}M^3_{y2}O_{2-b2}X_{b2}$
- [0134] 상기 화학식 12에서, $0.9 \leq a2 \leq 1.8$, $0.7 \leq x2 \leq 1$, $0 \leq y2 \leq 0.3$, $0.9 \leq x2+y2 \leq 1.1$, 및 $0 \leq b2 \leq 0.1$ 이고, M^3 은 Al, B, Ba, Ca, Ce, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Mo, Ni, Se, Si, Sn, Sr, Ti, V, W, Y, Zn 및 Zr로 이루어지는 그룹에서 선택되는 하나 이상의 원소이고, X는 F, P, 및 S로 이루어지는 그룹에서 선택되는 하나 이상의 원소이다.
- [0135] [화학식 13]
- [0136] $Li_{a3}Fe_{x3}M^4_{y3}PO_{4-b3}X_{b3}$
- [0137] 상기 화학식 13에서, $0.9 \leq a3 \leq 1.8$, $0.6 \leq x3 \leq 1$, $0 \leq y3 \leq 0.4$, 및 $0 \leq b3 \leq 0.1$ 이고, M^4 는 Al, B, Ba, Ca, Ce, Co, Cr, Cu, Mg, Mn, Mo, Ni, Se, Si, Sn, Sr, Ti, V, W, Y, Zn 및 Zr로 이루어지는 그룹에서 선택되는 하나 이상의 원소이고, X는 F, P, 및 S로 이루어지는 그룹에서 선택되는 하나 이상의 원소이다.
- [0138] [화학식 14]
- [0139] $Li_{a4}Ni_{x4}Mn_{y4}M^5_{z4}O_{2-b4}X_{b4}$
- [0140] 상기 화학식 14에서, $0.9 \leq a4 \leq 1.8$, $0.8 \leq x4 < 1$, $0 < y4 \leq 0.2$, $0 \leq z4 \leq 0.2$, $0.9 \leq x4+y4+z4 \leq 1.1$, 및 $0 \leq b4 \leq 0.1$ 이고 M^5 은 Al, B, Ba, Ca, Ce, Cr, Fe, Mg, Mo, Nb, Si, Sn, Sr, Ti, V, W, 및 Zr로 이루어지는 그룹에서 선택되는 하나 이상의 원소이고, X는 F, P 및 S로 이루어지는 그룹에서 선택되는 하나 이상의 원소이다.
- [0141] 특히, 전술한 일 구현예의 전해액은, 상기 화학식 12로 표시되는 리튬 코발트계 산화물을 적용한 전지의 고전압 및/또는 고온 특성을 탁월하게 개선할 수 있다.
- [0143] **양극**
- [0144] 리튬 이차 전지용 양극은 전류 집전체 및 이 전류 집전체 상에 형성되는 양극 활물질층을 포함할 수 있다. 상기 양극 활물질 층은 양극 활물질을 포함하고, 바인더 및/또는 도전제를 더 포함할 수 있다.
- [0145] 일 예로 상기 양극은 희생양극으로서의 역할을 할 수 있는 첨가제를 더 포함할 수 있다.
- [0146] 상기 양극 활물질의 함량은 양극 활물질층 100 중량%에 대하여 90 중량% 내지 99.5 중량%이고, 상기 바인더 및 도전제의 함량은 양극 활물질층 100 중량%에 대하여 각각 0.5 중량% 내지 5 중량%일 수 있다.
- [0147] 상기 바인더는 양극 활물질 입자들을 서로 잘 부착시키고, 또한 양극 활물질을 전류 집전체에 잘 부착시키는 역

할을 한다. 바인더의 대표적인 예로는 폴리바이닐알콜, 카복시메틸셀룰로즈, 하이드록시프로필셀룰로즈, 다이아세틸셀룰로즈, 폴리바이닐클로라이드, 카복실화 폴리바이닐클로라이드, 폴리바이닐플루오라이드, 에틸렌 옥사이드를 포함하는 폴리머, 폴리바이닐피롤리돈, 폴리우레탄, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 스티렌-부타다이엔 러버, (메타)아크릴레이트드 스티렌-부타다이엔 러버, 에폭시 수지, (메타)아크릴 수지, 폴리에스터 수지, 나일론 등을 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0148] 상기 도전재는 전극에 도전성을 부여하기 위해 사용되는 것으로서, 구성되는 전지에 있어서, 화학변화를 야기하지 않고 전자 전도성 재료이면 어떠한 것도 사용 가능하다. 도전재의 예로 천연 흑연, 인조 흑연, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸블랙, 탄소섬유, 탄소나노섬유, 탄소나노튜브 등의 탄소계 물질; 구리, 니켈, 알루미늄, 은 등을 함유하고 금속 분말 또는 금속 섬유 형태의 금속계 물질; 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 폴리머; 또는 이들의 혼합물을 들 수 있다.

[0149] 상기 전류 집전체로는 AI를 사용할 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.

[0151] **음극 활물질**

[0152] 음극 활물질은 리튬 이온을 가역적으로 인터칼레이션/디인터칼레이션할 수 있는 물질, 리튬 금속, 리튬 금속의 합금, 리튬에 도프 및 탈도프 가능한 물질 또는 전이 금속 산화물을 포함한다.

[0153] 상기 리튬 이온을 가역적으로 인터칼레이션/디인터칼레이션할 수 있는 물질로는 탄소계 음극 활물질로, 예를 들어 결정질 탄소, 비정질 탄소 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 상기 결정질 탄소의 예로는 무정형, 판상형, 인편상(flake), 구형 또는 섬유형의 천연 흑연 또는 인조 흑연과 같은 흑연을 들 수 있고, 상기 비정질 탄소의 예로는 소프트 카본 또는 하드 카본, 메조페이즈 피치 탄화물, 소성된 코크스 등을 들 수 있다.

[0154] 상기 리튬 금속의 합금으로는 리튬과 Na, K, Rb, Cs, Fr, Be, Mg, Ca, Sr, Si, Sb, Pb, In, Zn, Ba, Ra, Ge, Al 및 Sn에서 선택되는 금속의 합금이 사용될 수 있다.

[0155] 상기 리튬에 도프 및 탈도프 가능한 물질로는 Si계 음극 활물질 또는 Sn계 음극 활물질을 사용할 수 있다. 상기 Si계 음극 활물질은 실리콘, 실리콘-탄소 복합체, $SiO_x(0 < x < 2)$, Si-Q 합금(상기 Q는 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 13족 원소, 14족 원소(Si를 제외함), 15족 원소, 16족 원소, 전이금속, 희토류 원소 및 이들의 조합에서 선택됨), 또는 이들의 조합일 수 있다. 상기 Sn계 음극 활물질로는 Sn, SnO_2 , Sn계 합금 또는 이들의 조합일 수 있다.

[0156] 상기 실리콘-탄소 복합체는 실리콘과 비정질 탄소의 복합체일 수 있다. 일 구현예에 따르면, 상기 실리콘-탄소 복합체는 실리콘 입자 및 상기 실리콘 입자의 표면에 비정질 탄소가 코팅된 형태일 수 있다. 예를 들어, 실리콘 1차 입자들이 조립된 2차 입자(코어) 및 이 2차 입자 표면에 위치하는 비정질 탄소 코팅층(셸)을 포함할 수 있다. 상기 비정질 탄소는 상기 실리콘 1차 입자들 사이에도 위치하여, 예를 들어, 실리콘 1차 입자들이 비정질 탄소에 코팅될 수 있다. 상기 2차 입자는 비정질 탄소 매트릭스에 분산되어 존재할 수 있다.

[0157] 상기 실리콘-탄소 복합체는 결정질 탄소를 더욱 포함할 수도 있다. 예를 들어, 상기 실리콘-탄소 복합체는 결정질 탄소 및 실리콘 입자를 포함하는 코어 및 이 코어 표면에 위치하는 비정질 탄소 코팅층을 포함할 수 있다.

[0158] 상기 Si계 음극 활물질 또는 Sn계 음극 활물질은 탄소계 음극 활물질과 혼합하여 사용될 수 있다.

[0160] **음극**

[0161] 리튬 이차 전지용 음극은 집전체, 및 이 집전체 상에 위치하는 음극 활물질층을 포함한다. 상기 음극 활물질층은 음극 활물질을 포함하고, 바인더 및/또는 도전재를 더 포함할 수 있다.

[0162] 예를 들어 음극 활물질층은 음극 활물질을 90 중량% 내지 99 중량%, 바인더를 0.5 중량% 내지 5 중량%, 도전재를 0 중량% 내지 5 중량%로 포함할 수 있다.

[0163] 상기 바인더는 음극 활물질 입자들을 서로 잘 부착시키고, 또한 음극 활물질을 전류 집전체에 잘 부착시키는 역할을 한다. 상기 바인더로는 비수계 바인더, 수계 바인더, 건식 바인더 또는 이들의 조합을 사용할 수 있다.

[0164] 상기 비수계 바인더로는 폴리비닐클로라이드, 카복실화된 폴리비닐클로라이드, 폴리비닐플루오라이드, 에틸렌

프로필렌 공중합체, 폴리스티렌, 폴리우레탄, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리아마이드이미드, 폴리이미드 또는 이들의 조합을 들 수 있다.

[0165] 상기 수계 바인더는 스티렌-부타디엔 러버, (메타)아크릴레이티드 스티렌-부타디엔 러버, (메타)아크릴로나이트릴-부타디엔 러버, (메타)아크릴 고무, 부틸고무, 불소고무, 폴리에틸렌옥사이드, 폴리바이닐피롤리돈, 폴리에피클로로하이드린, 폴리포스파젠, 폴리(메타)아크릴로나이트릴, 에틸렌프로필렌다이엔공중합체, 폴리바이닐피리딘, 클로로설폰화폴리에틸렌, 라텍스, 폴리에스터수지, (메타)아크릴 수지, 페놀 수지, 에폭시 수지, 폴리비닐알콜 및 이들의 조합에서 선택되는 것일 수 있다.

[0166] 상기 음극 바인더로 수계 바인더를 사용하는 경우, 점성을 부여할 수 있는 셀룰로즈 계열 화합물을 더욱 포함할 수 있다. 이 셀룰로즈 계열 화합물로는 카복시메틸 셀룰로즈, 하이드록시프로필메틸 셀룰로즈, 메틸 셀룰로즈, 또는 이들의 알칼리 금속염 등을 1종 이상 혼합하여 사용할 수 있다. 상기 알칼리 금속으로는 Na, K 또는 Li를 사용할 수 있다.

[0167] 상기 건식 바인더는 섬유화가 가능한 고분자 물질로서, 예를 들면, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리비닐리덴 플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 공중합체, 폴리에틸렌옥사이드 또는 이들의 조합일 수 있다.

[0168] 상기 도전재는 전극에 도전성을 부여하기 위해 사용되는 것으로서, 구성되는 전지에 있어서, 화학변화를 야기하지 않고 전자 전도성 재료이면 어떠한 것도 사용 가능하다. 구체적인 예로는 천연 흑연, 인조 흑연, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸블랙, 탄소섬유, 탄소나노섬유, 탄소나노튜브 등의 탄소계 물질; 구리, 니켈, 알루미늄, 은 등을 포함하고 금속 분말 또는 금속 섬유 형태의 금속계 물질; 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 폴리머; 또는 이들의 혼합물을 들 수 있다.

[0169] 상기 음극 집전체로는 구리 박, 니켈 박, 스테인레스강 박, 티타늄 박, 니켈 발포체(foam), 구리 발포체, 전도성 금속이 코팅된 폴리머 기재, 및 이들의 조합에서 선택되는 것을 사용할 수 있다.

[0171] **세퍼레이터**

[0172] 리튬 이차 전지의 종류에 따라 양극과 음극 사이에 세퍼레이터가 존재할 수도 있다. 이러한 세퍼레이터로는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드 또는 이들의 2층 이상의 다층막이 사용될 수 있으며, 폴리에틸렌/폴리프로필렌 2층 세퍼레이터, 폴리에틸렌/폴리프로필렌/폴리에틸렌 3층 세퍼레이터, 폴리프로필렌/폴리에틸렌/폴리프로필렌 3층 세퍼레이터 등과 같은 혼합 다층막이 사용될 수 있음은 물론이다.

[0173] 상기 세퍼레이터는 다공성 기재, 그리고 다공성 기재의 일면 또는 양면에 위치하는 유기물, 무기물 또는 이들의 조합을 포함하는 코팅층을 포함할 수 있다.

[0174] 상기 다공성 기재는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 폴리올레핀, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트 등의 폴리에스터, 폴리아세탈, 폴리아마이드, 폴리이미드, 폴리카보네이트, 폴리에터케톤, 폴리아릴에터케톤, 폴리에터이미드, 폴리아마이드이미드, 폴리벤즈이미다졸, 폴리에터설폰, 폴리페닐렌옥사이드, 사이클릭올레핀 코폴리머, 폴리페닐렌설파이드, 폴리에틸렌나프탈레이트, 유리 섬유, 테프론, 및 폴리테트라플루오로에틸렌에서 선택된 어느 하나의 고분자, 또는 이들 중 2종 이상의 공중합체 또는 혼합물로 형성된 고분자막일 수 있다.

[0175] 상기 유기물은 폴리비닐리덴플루오라이드계 중합체 또는 (메타)아크릴계 중합체를 포함할 수 있다.

[0176] 상기 무기물은 Al₂O₃, SiO₂, TiO₂, SnO₂, CeO₂, MgO, NiO, CaO, GaO, ZnO, ZrO₂, Y₂O₃, SrTiO₃, BaTiO₃, Mg(OH)₂, 보헤마이트(boehmite) 및 이들의 조합에서 선택되는 무기 입자를 포함할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0177] 상기 유기물과 무기물은 하나의 코팅층에 혼합되어 존재하거나 유기물을 포함하는 코팅층과 무기물을 포함하는 코팅층이 적층된 형태로 존재할 수 있다.

[0179] **리튬 이차 전지**

[0180] 리튬 이차 전지는 형태에 따라 원통형, 각형, 파우치형, 코인형 등으로 분류될 수 있다. 도 1 내지 도 4는 일

구현예에 따른 리튬 이차 전지를 도시한 개략도로, 도 1은 원형, 도 2는 각형, 도 3과 도 4는 파우치형의 전지 형태라고 할 수 있다. 도 1 내지 4를 참조하면, 리튬 이차 전지(100)는 양극(10)과 음극(20) 사이에 세퍼레이터(30)를 개재한 전극 조립체(40), 그리고 전극 조립체(40)가 내장되는 케이스(50)를 포함할 수 있다. 양극(10), 음극(20) 및 세퍼레이터(30)는 전해액(미도시)으로 함침되어 있을 수 있다. 리튬 이차 전지(100)는 도 1과 같이 케이스(50)를 밀봉하는 밀봉 부재(60)를 포함할 수 있다. 또한 도 2에서 리튬 이차 전지(100)는 양극 리드탭(11)과 양극 단자(12), 음극 리드탭(21) 및 음극 단자(22)를 포함할 수 있다. 도 3 및 도 4와 같이 리튬 이차 전지(100)는 전극 조립체(40)에서 형성된 전류를 외부로 유도하기 위한 전기적 통로 역할을 하는 전극탭(70), 즉 양극탭(71) 및 음극탭(72)를 포함할 수 있다.

[0182] 본 발명의 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지는 자동차, 휴대폰, 및/또는 다양한 형태의 전기 장치 등에 적용될 수 있으며, 본 발명이 이에 제한되는 것은 아니다.

[0184] 이하 본 발명의 실시예 및 비교예를 기재한다. 그러나 하기한 실시예는 본 발명의 일 실시예일뿐 본 발명이 하기한 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0186] **실시예 및 비교예**

[0187] 하기와 같은 방법으로 전해액 및 리튬 이차 전지를 제조하였다.

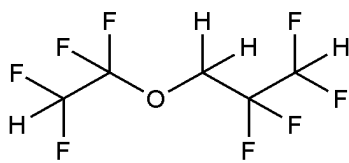
[0189] **실시예 1**

[0190] **(1) 전해액의 제조**

[0191] 에틸렌 카보네이트(EC), 프로필렌 카보네이트(PC), 에틸 프로피오네이트(EP), 및 프로필 프로피오네이트(PP)가 10:15:30:45의 부피비로 혼합된 비수성 유기 용매에 1.3M의 LiPF₆를 용해시키고, 5 중량%의 제1 첨가제, 1 중량%의 제2 첨가제, 및 1 중량%의 제3 첨가제를 첨가하여, 전해액을 제조하였다.

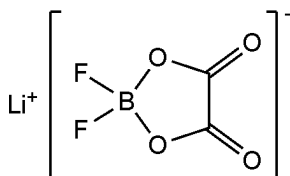
[0192] 상기 제1 첨가제로는 하기 화학식 1-1-1로 표시되는 것을 사용하고, 상기 제2 첨가제로는 하기 화학식 2-1로 표시되는 것을 사용하고, 상기 제3 첨가제로는 하기 화학식 3-1-1로 표시되는 것을 사용하였다:

[0193] [화학식 1-1-1]



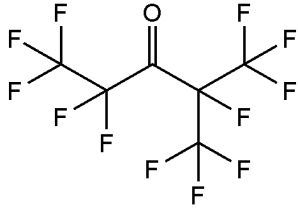
[0194] 1,1,2,2-Tetrafluoroethyl 2,2,3,3-tetrafluoropropylether (CAS No.: 16627-68-2)

[0196] [화학식 2-1]



[0197] Lithium difluoro(oxalato)borate(LiDFOB, CAS No.: 409071-16-5)

[0199] [화학식 3-1-1]



[0200]

[0201] Perfluoro(2-methyl-3-pentanone) (CAS No.: 756-13-8)

[0202] **(2) 리튬 이차 전지의 제조**

[0203] 양극 활물질로서 LiCoO₂, 바인더로서 폴리비닐리덴 플루오라이드 및 도전재로서 아세틸렌 블랙을 각각 96:3:1의 중량비로 혼합하여, N-메틸 피롤리돈에 분산시켜 양극 활물질 슬러리를 제조하였다.

[0204] 상기 양극 활물질 슬러리를 15 μm 두께의 Al 포일 위에 코팅하고, 100℃에서 건조한 후, 압연(press)하여 양극을 제조하였다.

[0205] 음극 활물질로서 인조 흑연을 사용하였으며, 음극 활물질과 스티렌-부타디엔 고무 바인더 및 카르복시메틸셀룰로오스를 각각 98:1:1의 중량비로 혼합하여, 증류수에 분산시켜 음극 활물질 슬러리를 제조하였다.

[0206] 상기 음극 활물질 슬러리를 10μm 두께의 Cu 포일 위에 코팅하고, 100℃에서 건조한 후, 압연(press)하여 음극을 제조하였다. 이때, 음극의 합제 밀도는 1.7 g/cc가 되도록 하였다.

[0207] 상기 양극 및 상기 음극과 두께 10μm의 폴리에틸렌 재질의 세퍼레이터를 조립하여 전극 조립체를 제조하고 상기 전해액을 주입하여 리튬 이차 전지를 제조하였다.

[0209] **실시예 2**

[0210] 전해액 제조 시 10 중량%의 제1 첨가제, 1 중량%의 제2 첨가제, 및 1 중량%의 제3 첨가제를 첨가한 점을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 전해액 및 리튬 이차 전지를 제조하였다.

[0212] **실시예 3**

[0213] 전해액 제조 시 10 중량%의 제1 첨가제, 1 중량%의 제2 첨가제, 및 2 중량%의 제3 첨가제를 첨가한 점을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 전해액 및 리튬 이차 전지를 제조하였다.

[0215] **실시예 4**

[0216] 전해액 제조 시 10 중량%의 제1 첨가제, 1 중량%의 제2 첨가제, 및 2 중량%의 제3 첨가제를 첨가하고, 음극 제조 시 합제 밀도는 1.75 g/cc가 되도록 한 점을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 전해액 및 리튬 이차 전지를 제조하였다.

[0218] **실시예 5**

[0219] 전해액 제조 시 10 중량%의 제1 첨가제, 1 중량%의 제2 첨가제, 및 2 중량%의 제3 첨가제를 첨가하고, 음극 제조 시 합제 밀도는 1.8 g/cc가 되도록 한 점을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 전해액 및 리튬 이차 전지를 제조하였다.

[0221] **비교예 1**

[0222] 전해액 제조 시 첨가제를 전혀 첨가하지 않고, 음극 제조 시 합제 밀도는 1.65 g/cc가 되도록 한 점을 제외하고

는, 실시예 1과 동일한 방법으로 전해액 및 리튬 이차 전지를 제조하였다.

[0224] **비교예 2**

[0225] 전해액 제조 시 첨가제를 전혀 첨가하지 않고, 음극 제조 시 합제 밀도는 1.67 g/cc가 되도록 한 점을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 전해액 및 리튬 이차 전지를 제조하였다.

[0227] **비교예 3**

[0228] 전해액 제조 시 첨가제를 전혀 첨가하지 않고, 음극 제조 시 합제 밀도는 1.7 g/cc가 되도록 한 점을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 전해액 및 리튬 이차 전지를 제조하였다.

[0230] **비교예 4**

[0231] 전해액 제조 시 제2 첨가제 및 제3 첨가제는 첨가하지 않고, 10 중량%의 제1 첨가제를 첨가하고, 음극 제조 시 합제 밀도는 1.7 g/cc가 되도록 한 점을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 전해액 및 리튬 이차 전지를 제조하였다.

[0233] **비교예 5**

[0234] 전해액 제조 시 제1 첨가제 및 제3 첨가제는 첨가하지 않고, 1 중량%의 제2 첨가제를 첨가하고, 음극 제조 시 합제 밀도는 1.7 g/cc가 되도록 한 점을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 전해액 및 리튬 이차 전지를 제조하였다.

[0236] **비교예 6**

[0237] 전해액 제조 시 제1 첨가제 및 제2 첨가제는 첨가하지 않고, 1 중량%의 제3 첨가제를 첨가하고, 음극 제조 시 합제 밀도는 1.7 g/cc가 되도록 한 점을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 전해액 및 리튬 이차 전지를 제조하였다.

[0239] **평가예**

[0240] 하기와 같은 방법으로 음극 및 리튬 이차 전지를 평가하였다.

[0242] **평가 1: 음극에 대한 전해액의 함침성**

[0243] 실시예 1에 따른 음극을 가로*세로=3 cm*5 cm의 시편으로 제조하였다. 상기 시편 상에 실시예 1에 따른 전해액을 0.02 g 떨어뜨리고, 1 분 동안 방치하였다. 이후, 상기 시편 상에 떨어뜨린 전해액 100 중량% 중에 상기 시편에 침지된 전해액의 양을 하기 기준에 따라 0 내지 5의 수치로 평가하고, 그 평가 결과를 하기 표 1에 기재하였다.

[0244] 0: 시편에 침지된 전해액의 양이 0 중량% 이상 10 중량% 미만인 경우

[0245] 1: 시편에 침지된 전해액의 양이 10 중량% 이상 20 중량% 미만인 경우

[0246] 2: 시편에 침지된 전해액의 양이 20 중량% 이상 40 중량% 미만인 경우

[0247] 3: 시편에 침지된 전해액의 양이 40 중량% 이상 60 중량% 미만인 경우

[0248] 4: 시편에 침지된 전해액의 양이 60 중량% 이상 80 중량% 미만인 경우

[0249] 5: 시편에 침지된 전해액의 양이 80 중량% 이상 100 중량% 미만인 경우

[0250] 실시예 2 내지 5 및 비교예 1 내지 6에 대해서도 동일한 방법으로 평가하고, 그 평가 결과를 하기 표 1에 기재하였다.

표 1

[0252]

	음극의 합제 밀도(g/cc)	전해액 내 첨가제의 함량(중량%)			음극에 대한 전해액의 함침성
		제1 첨가제	제2 첨가제	제3 첨가제	
비교예 1	1.65	0	0	0	3
비교예 2	1.67	0	0	0	2
비교예 3	1.7	0	0	0	1
비교예 4	1.7	10	0	0	1
비교예 5	1.7	0	1	0	1
비교예 6	1.7	0	0	1	1
실시예 1	1.7	5	1	1	3
실시예 2	1.7	10	1	1	4
실시예 3	1.7	10	1	2	5
실시예 4	1.75	10	1	2	5
실시예 5	1.8	10	1	2	4

[0254] 평가 2: 고온 및 고전압 충방전 사이클 특성 평가

[0255] 45℃, 2.0C 충전 (CC/CV, 4.53V, 0.025C Cut-off) / 1.0C 방전 (CC, 3V Cut-off) 조건에서 리튬 이차 전지의 충방전 사이클을 200회 진행하였다.

[0256] 두께 증가율은 하기 식 1에 따라 계산하고, 용량 유지율은 하기 식 2에 따라 계산하여, 그 결과를 하기 표 2에 기재하였다.

[0257] [식 1]

[0258] 두께 증가율 = {(200 cycle 후 만충 두께) - (1 cycle 후 만충 두께)} / (1 cycle 후 만충 두께) * 100

[0259] 상기 식 1에서 "만충 두께"란 각 사이클 후 SOC 100%(전지 전체 충전 용량을 100%로 하였을 때, 100% 충전 용량이 되도록 충전한 상태)로 충전을 실시한 후 측정된 리튬 이차 전지의 두께를 의미한다.

[0260] [식 2]

[0261] 용량 유지율 = (200 cycle 후 방전 용량 / 1 cycle 후 방전 용량) * 100

표 2

[0263]

	음극의 합제 밀도(g/cc)	전해액 내 첨가제의 함량(중량%)			리튬 이차 전지의 고온 및 고전압 충방전 특성	
		제1 첨가제	제2 첨가제	제3 첨가제	두께 증가율(%)	용량 유지율(%)
비교예 1	1.65	0	0	0	13.1	87
비교예 2	1.67	0	0	0	15.9	81
비교예 3	1.7	0	0	0	15.8	83
비교예 4	1.7	10	0	0	16.0	81
비교예 5	1.7	0	1	0	15.5	75
비교예 6	1.7	0	0	1	17.8	72
실시예 1	1.7	5	1	1	13.7	90
실시예 2	1.7	10	1	1	10.5	89
실시예 3	1.7	10	1	2	8.8	92
실시예 4	1.75	10	1	2	9.3	91
실시예 5	1.8	10	1	2	11.5	89

[0265] **종합**

[0266] 상기 표 1 및 2를 참고하면, 첨가제를 전혀 첨가하지 않은 전해액을 사용하는 경우(비교예 1 내지 3), 음극의 합제 밀도를 1.65 g/cc에서 1.7 g/cc로 증가시킬수록, 음극에 대한 전해액의 함침성이 낮아지고, 고온 및 고전압 충방전 시 전지의 두께는 증가하며 고온 저장 시의 용량 유지율은 감소한다.

[0267] 그러나, 음극의 합제 밀도가 1.7 g/cc로 동일할 때, 첨가제를 전혀 첨가하지 않은 전해액을 사용하는 경우(비교예 3)에 대비하여, 상기 제1 첨가제 내지 상기 제3 첨가제를 동시에 포함하는 전해액을 사용하는 경우(실시예 1 내지 3), 음극에 대한 전해액의 함침성이 높아지고, 고온 및 고전압 충방전 시 전지의 두께는 감소하며 수명은 감소한다.

[0268] 한편, 상기 제1 첨가제 내지 상기 제3 첨가제 중 어느 하나만 포함하는 전해액을 사용하는 경우(비교예 4 내지 6), 음극 표면에서 SEI 피막이 불안정하게 형성되어 리튬 덴드라이트가 성장하고, 이에 따라 고온 및 고전압 충방전 시의 용량 유지율이 급락하게 된다. 이에, 상기 제1 첨가제 내지 상기 제3 첨가제를 동시에 포함하는 전해액을 사용할 필요가 있다.

[0269] 나아가, 상기 제1 첨가제 내지 상기 제3 첨가제를 동시에 포함하는 전해액을 사용하는 경우, 음극의 합제 밀도를 1.7 g/cc에서 1.8 g/cc로 증가시키더라도(실시예 4 및 5), 고온 및 고전압 충방전 시 전지의 두께 증가 및 수명 감소가 억제된다.

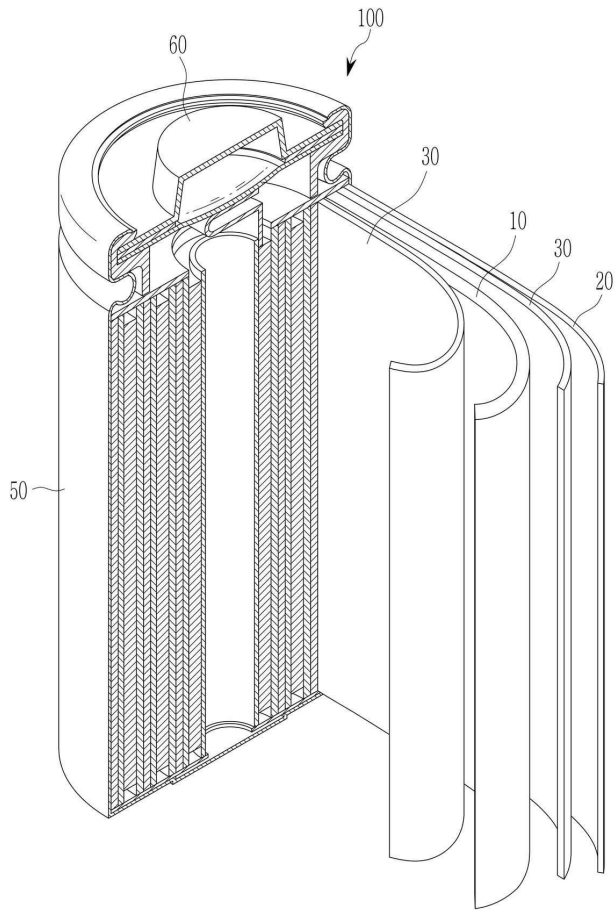
[0271] 이상을 통해 본 발명의 바람직한 실시예에 대하여 설명하였지만, 본 발명은 이에 한정되는 것이 아니고 특허청구범위와 발명의 상세한 설명 및 첨부한 도면의 범위 안에서 여러 가지로 변형하여 실시하는 것이 가능하고 이 또한 본 발명의 범위에 속하는 것은 당연하다.

부호의 설명

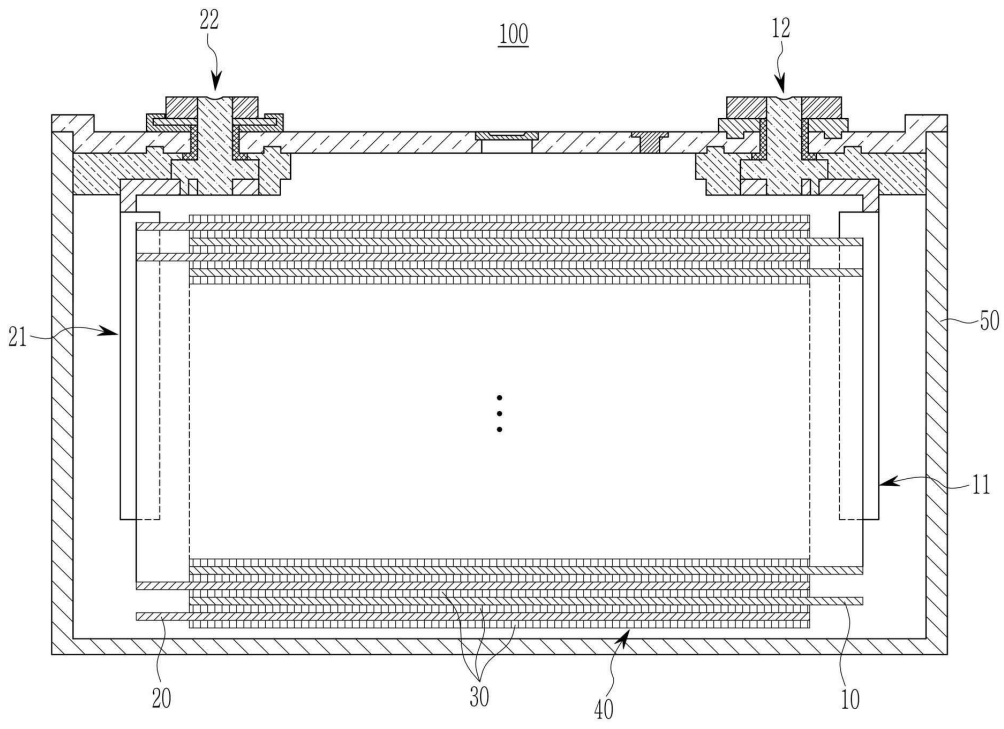
- [0273] 100: 리튬 이차 전지 10: 양극
 11: 양극 리드탭 12: 양극 단자
 20: 음극 21: 음극 리드탭
 22: 음극 단자 30: 세퍼레이터
 40: 전극 조립체 50: 케이스
 60: 밀봉 부재 70: 전극탭
 71: 양극탭 72: 음극탭

도면

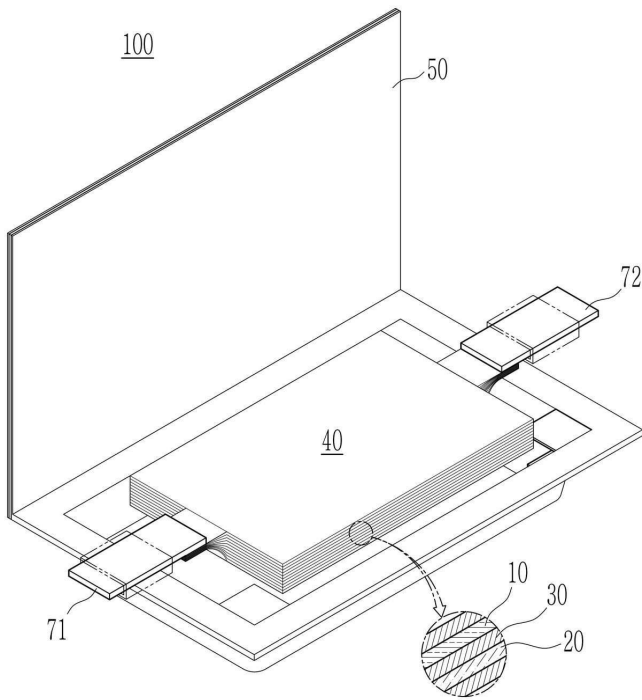
도면1



도면2



도면3



도면4

100

