(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

정정판

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2013 년 1 월 17 일 (17.01.2013)

WIPO | PCT

(10) 국제공개번호
WO 2013/009108 A9

(51) 국제특허분류:
H01M 10/0567 (2010.01) *H01M 10/052* (2010.01)
H01M 10/0569 (2010.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2012/005537

(22) 국제출원일: 2012 년 7 월 12 일 (12.07.2012)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2011-0068751 2011 년 7 월 12 일 (12.07.2011) KR

(71) 출원인 (US 을(를) 제외한 모든 지정국에 대하여): **솔브레인 주식회사 (SOULBRAIN CO., LTD.)** [KR/KR]; 463-825 경기도 성남시 분당구 수내동 11-4 휴맥스빌리지 4 층, Gyeonggi-do (KR).

(72) 발명자; 겸

(75) 발명자/출원인 (US 에 한하여): **임형규 (LIM, Hyeong Kyu)** [KR/KR]; 446-907 경기도 용인시 기흥구 신갈동 테크노세미켐(주), Gyeonggi-do (KR). **이홍희 (LEE, Hong Hie)** [KR/KR]; 138-220 서울시 송파구 잠실동 잠실엘스 119 동 802 호, Seoul (KR). **심은기 (SHIM, Eun Gi)** [KR/KR]; 446-519 경기도 용인시 기흥구 상하동 656 신일유토빌아파트 103 동 301 호, Gyeonggi-do (KR). **김종수 (KIM, Jong su)** [KR/KR]; 448-171 경기도 용인시 수지구 풍덕천 1 동 삼성 2 차 205 동 1504 호, Gyeonggi-do (KR). **이창신 (LEE, Chang Sin)** [KR/KR]; 446-907 경기도 용인시 기흥구 신갈동 테크노세미켐(주), Gyeonggi-do (KR). **박경일 (PARK, Kyung Il)** [KR/KR]; 446-907 경기도 용인시 기흥구 신갈동 테크노세미켐(주), Gyeonggi-do (KR). **송한목 (SONG, Hahn Mok)** [KR/KR]; 446-907 경기도 용인시 기흥구 신갈동 테크노세미켐(주), Gyeonggi-do (KR).

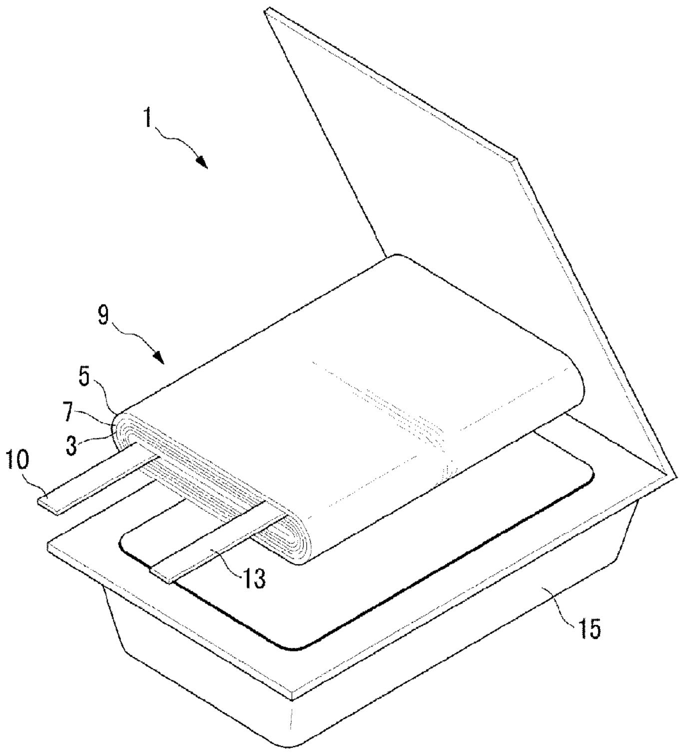
(74) 대리인: **특허법인 천지 (CHEON JEE INTERNATIONAL PATENT & LAW FIRM)**; 137-874 서울시 서초구 서초 3 동 1570-1 허브원빌딩 502 호, Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO,

[다음 쪽 계속]

(54) Title: ELECTROLYTE FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY AND LITHIUM SECONDARY BATTERY INCLUDING SAME

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



(57) Abstract: The present invention relates to an electrolyte for a lithium secondary battery and a lithium secondary battery including the same, wherein the electrolyte comprises an organic solvent and an electrolyte additive, represented by chemical formula 1 and mixed with lithium salts in the organic solvent so that room and high temperature lifetime properties of the battery can be improved. Said chemical 1 is defined in the specification.

(57) 요약서: 본 발명은 리튬 이차 전지용 전해액 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지에 관한 것으로, 상기 전해액은 유기용매 및 상기 유기용매에 혼합된 리튬염과 함께 화학식 1 로 표시되는 전해액 첨가제를 포함함으로써, 전지의 상온 및 고온 수명 특성을 향상시킬 수 있다. 상기 화학식 1 은 명세서와 동일하다.

WO 2013/009108 A9

AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, 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 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서 없이 공개하며 보고서 접수 후 이를 별도 공개함 (규칙 48.2(g))

— 규칙 91.3(b) 규정에 의한 명백한 잘못의 정정 허가에 관한 정보와 함께 (규칙 48.2(i))

(48) 본 정정판 공개일: 2013 년 3 월 14 일

(15) 정정사항에 관한 정보:
2013 년 3 월 14 일 자 공지 참조

명세서

발명의 명칭: 리튬 이차 전지용 전해액 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지

기술분야

[1] 본 발명은 리튬 이차 전지의 상온 및 고온에서의 수명 특성을 개선시킬 수 있는 리튬 이차 전지용 전해액 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지에 관한 것이다.

배경기술

[2] 최근 핸드폰이나 노트북 등의 전기 기기들의 급속한 발달과 함께 기존의 NiMH전지나 NiCd전지에 비해 에너지 밀도가 매우 높고 우수한 사이클 수명을 가진 리튬 이차 전지의 사용이 매우 빠르게 증가하고 있다.

[3] 이러한 리튬 이차 전지의 사용이 증가함에 따라 응용기기와 사용자의 안전을 확보하기 위해 리튬 이차 전지의 안전성과 수명성능 및 용량에 대한 우수한 특성이 강하게 요구되고 있다.

[4] 리튬 이차 전지의 평균 방전 전압은 3.6 내지 3.7V 정도로 다른 알칼리 전지, Ni-MH 전지, Ni-Cd 전지 등에 비하여 높은 전력을 얻을 수 있다. 그러나, 이러한 높은 구동 전압을 내기 위해서는 충방전 전압영역인 0 내지 4.6V에서 전기화학적으로 안정한 조성을 갖는 전해액이 필요하다.

[5] 리튬 이차 전지는 초기 충전시 양극에서 음극으로 리튬 이온이 이동하여 음극에 인터칼레이션(intercalation)된다. 이때 리튬은 음극과 반응하여 Li_2CO_3, LiO, LiOH 등을 생성시켜 음극의 표면에 피막을 형성한다. 이러한 피막을 고체 전해질(Solid Electrolyte Interface; SEI) 필름이라고 한다.

[6] 충전 초기에 형성되는 SEI 필름은 충방전 중에 리튬 이온과 음극 또는 다른 물질과의 반응을 막아준다. 또한, 이온 터널(Ion Tunnel)의 역할을 수행하여 리튬 이온만을 통과시킨다.

[7] 상기 이온 터널은 리튬 이온을 용매화(solvation)시켜 함께 이동하는 분자량이 큰 전해질의 유기 용매들이 탄소 음극에 함께 인터칼레이션되어 음극의 구조를 붕괴시키는 것을 막아 주는 역할을 하고, 리튬 이온과 다른 물질간에 부반응이 일어나지 않도록 한다.

[8] 전지의 저장성과 안정성을 개선하기 위해서 SEI 필름을 안정적으로 형성하는 것이 필요하고, 전지의 안정성, 수명 특성 그리고 용량을 향상시키는 방법이 필요하다.

[9] 이에 종래에는 전해액 첨가제로서 비닐렌카보네이트 또는 1,3-프로판술톤 등을 사용하였지만, 상기 전해액 첨가제는 요구되는 수준까지 전지의 안정성, 수명 특성 그리고 용량을 향상시키기에는 부족한 점이 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[10] 본 발명의 목적은 리튬 이차 전지의 상온 및 고온에서의 수명 특성을 개선시킬 수 있는 리튬 이차 전지용 전해액을 제공하는 것이다.

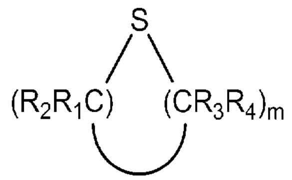
[11] 본 발명의 다른 목적은 상기 전해액을 포함하는 리튬 이차 전지를 제공하는 것이다.

과제 해결 수단

[12] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차 전지용 전해액은 유기용매; 상기 유기용매에 혼합된 리튬염; 및 상기 유기용매에 혼합된 하기 화학식1로 표시되는 전해액 첨가제를 포함한다.

[13] [화학식 1]

[14]



[15] 상기 화학식1에서, 상기 R_1 내지 R_4는 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 5의 알킬기, 탄소수 3 내지 6의 시클로알킬기, 탄소수 2 내지 5의 알켄일기, 탄소수 2 내지 5의 알킨일기, 알릴기, 알콕시기, 알콕시알킬기, 실릴기, 알킬실릴기 및 시아노기로 이루어진 군에서 선택된다.

[16] 상기 m은 1 내지 4의 정수이다.

[17] 상기 R_1과 R_3은 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 5의 알칸디일기 및 탄소수 1 내지 5의 알켄디일기로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나이고, 상기 R_1과 R_3은 서로 연결되어 4원 내지 10원의 지방족 고리를 형성할 수 있다.

[18] 상기 전해액 첨가제는 구체적으로 에틸렌설파이드(ethylene sulfide), 프로필렌설파이드(propylene sulfide), 2-비닐티이란(2-vinylthiirane), 2,3-에피티오프로필 메틸 에테르(2,3-epithiopropyl methyl ether), 2-(트리메틸실릴)-티이란(2-(trimethylsilyl)-thiirane), 2,3-디(트리메틸실릴)-티이란(2,3-di(trimethylsilyl)-thiirane), 1-시아노-3,4-에피티오부탄(1-cyano-3,4-epithiobutane), 이소부틸렌설파이드(isobutylene sulfide), 사이클로헥센설파이드(cyclohexene sulfide) 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나일 수 있다.

[19] 상기 전해액 첨가제는 전해액 총 중량에 대하여 0.1 내지 5 중량%로 포함되는 것일 수 있다.

[20] 상기 유기용매는 에틸렌카보네이트(EC), 프로필렌카보네이트(PC), 에틸메틸카보네이트(EMC), 디메틸카보네이트(DMC), 디에틸카보네이트(DEC), 플루오로에틸렌카보네이트(FEC), 메틸프로필카보네이트(MPC), 에틸프로필카보네이트(EPC), 메틸에틸 카보네이트(MEC), 부틸렌카보네이트(BC), 에틸아세테이트(ethyl acetate), 메틸아세테이트(methyl acetate), 프로필아세테이트(propyl acetate), 에틸프로피오네이트(ethyl propionate),

메틸프로피오네이트(methyl propionate), 프로필프로피오네이트(propyl propionate) 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나일 수 있다.

[21] 상기 리튬염은 $LiPF_6$, $LiClO_4$, $LiAsF_6$, $LiBF_4$, $LiSbF_6$, $LiAl0_4$, $LiAlCl_4$, $LiCF_3SO_3$, $LiC_4F_9SO_3$, $LiN(C_2F_5SO_3)_2$, $LiN(C_2F_5SO_2)_2$, $LiN(CF_3SO_2)_2$, $LiN(C_xF_{2x+1}SO_2)(C_yF_{2y+1}SO_2)$(단, x, y는 자연수), LiCl, LiI 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 것일 수 있다.

[22] 상기 전해액은 비닐렌카보네이트, 1,3-프로판술톤, 메탈플로라이드, 글루타노나이트릴, 숙시노나이트릴, 아디포나이트릴, 3,3'-티오디프로피오디나이트릴, 프로펜 술톤, 리튬 비스(옥살라토)보레이트, 비닐에틸렌카보네이트 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 첨가제를 더 포함할 수 있다.

[23] 본 발명의 다른 일 실시예에 따른 리튬 이차 전지는 서로 대향 배치되는 양극 활물질을 포함하는 양극과 음극 활물질을 포함하는 음극, 그리고 상기 양극과 음극 사이에 개재되는 상기 전해액을 포함한다.

발명의 효과

[24] 본 발명에 따른 리튬 이차 전지용 전해액은 전지의 상온 및 고온에서의 방전시 전해액에 포함된 유기용매보다 먼저 분해되어 음극 표면에 SEI(Solid electrolyte interface) 필름을 효과적이고 안정적으로 형성함으로써 리튬 이온이 전극의 표면에 용이하게 삽입될 수 있도록 한다. 그 결과 전지의 상온 및 고온 수명 특성을 개선시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

[25] 도1은 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차 전지의 분해 사시도이다.

[26] 도2은 비교예 1, 2 및 실시예 1, 2에서 제작된 전지(E1-1 내지 E1-4)에서의 전해액 첨가제와 음극과의 계면 반응 결과를 보여주는 그래프이다.

[27] 도3은 비교예 1, 2 및 실시예 1, 2에서 제작된 전지(E1-1 내지 E1-4)의 상온(25℃)에서의 수명특성을 보여주는 그래프이다.

[28] 도4는 비교예 1, 2 및 실시예 1, 2에서 제작된 전지(E1-1 내지 E1-4)의 고온(45℃)에서의 수명특성을 보여주는 그래프이다.

[29] 도5는 전해액 첨가제 종류에 따른 리튬 이차 전지(E2-1 내지 E2-6)의 고온(45℃)에서의 수명특성을 보여주는 그래프이다.

[30] 도6은 전해액 첨가제 함량에 따른 리튬 이차 전지(E3-1 내지 E3-6)의 고온(45℃)에서의 수명특성을 보여주는 그래프이다.

[31] 도7은 전해액 첨가제 종류에 따른 리튬 이차 전지(E4-1 내지 E4-10)의 저온(25℃)에서의 수명특성을 보여주는 그래프이다.

[32] 도8은 전해액 첨가제 종류에 따른 리튬 이차 전지(E5-1 내지 E5-8)의 고온(60℃)에서의 수명특성을 보여주는 그래프이다.

[33] * 도면 부호의 설명

[34] 1 : 리튬 이차 전지

[35] 3 : 음극 5 : 양극

[36] 7 : 세퍼레이터 9 : 전극 조립체

[37] 10, 13 : 리드 부재 15 : 케이스

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[38] 이하, 본 발명을 보다 상세하게 설명한다.

[39] 본 명세서에서 사용되는 용어의 정의는 하기와 같다.

[40] 본 명세서에서 특별한 언급이 없는 한 '알킬기'는 1차 알킬기, 2차 알킬기 및 3차 알킬기를 포함한다. 여기서 사용된 '알킬기'의 예로는 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, iso부틸, t-부틸, n-펜틸, 이소펜틸 및 헥실을 들 수 있으나, 이에 국한되지는 않는다.

[41] 본 명세서에서 특별한 언급이 없는 한 '시클로알킬기'는 일환식, 이환식, 삼환식, 사환식을 포함한다. 또한, 아다만틸기, 노보닐기를 포함하는 다환식 시클로알킬기를 포함한다.

[42] 본 명세서에서 특별한 언급이 없는 한 '알켄일기'는 하나 이상의 탄소-탄소 이중결합을 갖는 선형 또는 분지형의 탄화수소 라디칼 사슬을 의미한다. 여기서 사용된 '알켄일기'의 예로는 에텐일 및 프로펜일을 들 수 있으나, 이에 국한되지는 않는다.

[43] 본 명세서에서 특별한 언급이 없는 한 '알킨일기'은 하나 이상의 탄소-탄소 삼중결합을 갖는 선형 또는 분지형의 포화된 탄화수소 라디칼 사슬을 의미한다. 여기서 사용된 '알킨일기'의 예로는 아세틸렌일 및 1-프로피닐을 들 수 있으나, 이에 국한되지는 않는다.

[44] 본 명세서에서 특별한 언급이 없는 한 '알칸디일(alkanediyl)'은 알칸(alkane)에서 수소 원자 두 개를 뺀 2가의 원자단이며, 일반식 $-C_nH_{2n}-$으로 표시될 수 있고, '알켄디일(alkenediyl)'은 알켄(alkene)에서 수소 원자 두 개를 뺀 2가의 원자단이며, 일반식 $-C_nH_n-$으로 표시될 수 있다.

[45] 본 명세서에서 특별한 언급이 없는 한' 알콕시기'는 -ORa기를 의미하며, 여기서 Ra는 앞서 정의한 바와 같은 알킬이다. 여기서 사용된 '알콕시기'의 예로는 메톡시, 디플루오로메톡시, 트리플루오로메톡시, 에톡시, n-프로폭시, 이소프로폭시, n-부톡시 및 t-부톡시를 들 수 있으나, 이에 국한되지는 않는다.

[46] 본 명세서에서 특별한 언급이 없는 한 '알콕시알킬기'는 -ORbRc기를 의미하며, 여기서 Rb 및 Rc는 앞서 정의한 바와 같은 알킬이다. 여기서 사용된 '알콕시알킬기'의 예로는 메톡시메틸, 에톡시메틸, n-프로폭시메틸, 이소프로폭시메틸, n-부톡시에틸 및 t-부톡시에틸을 들 수 있으나, 이에 국한되지는 않는다.

[47] 본 명세서에서 특별한 언급이 없는 한 '알킬실릴기'는 $-SiH_2Rd$, -SiHReRf 또는 -SiRgRhRi를 의미하며, 여기서 Rd 내지 Ri는 앞서 정의한 바와 같은 알킬이다.

여기서 사용된 '알킬실릴기'의 예로는 메틸실릴기, 에틸실릴기, 이소프로필실릴기을 들 수 있으나, 이에 국한되지는 않는다.

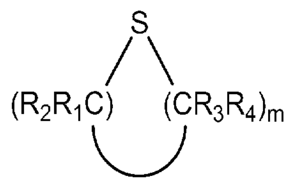
[48] 본 명세서에서 모든 화합물 또는 치환기는 특별한 언급이 없는 한 치환되거나 비치환된 것일 수 있다. 여기서, '치환된'이란 수소가 할로겐 원자, 하이드록시기, 카르복시기, 시아노기, 니트로기, 아미노기, 사이오기, 메틸사이오기, 알콕시기, 나이트릴기, 알데하이드기, 에폭시기, 에테르기, 에스테르기, 카르보닐기, 아세탈기, 케톤기, 알킬기, 시클로알킬기, 헤테로시클로알킬기, 알릴기, 벤질기, 아릴기, 헤테로아릴기, 이들의 유도체 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나로 대체된 것을 의미한다.

[49]

[50] 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차 전지용 전해액은, 유기용매; 상기 유기용매에 혼합된 리튬염; 상기 유기용매에 혼합된 하기 화학식1로 표시되는 전해액 첨가제를 포함한다.

[51] [화학식 1]

[52]



[53] 상기 화학식1에서, 상기 R_1 내지 R_4는 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 5의 알킬기, 탄소수 3 내지 6의 시클로알킬기, 탄소수 2 내지 5의 알켄일기, 탄소수 2 내지 5의 알킨일기, 알릴기, 알콕시기, 알콕시알킬기, 실릴기, 알킬실릴기 및 시아노기로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나이다.

[54] 상기 m은 1 내지 4의 정수이다.

[55] 또한, 상기 R_1과 R_3은 서로 연결되어 4원 내지 10원의 지방족 고리를 형성할 수 있다. 이때, 상기 R_1과 R_3은 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 5의 알칸디일기 및 탄소수 1 내지 5의 알켄디일기로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나일 수 있다.

[56] 바람직하게는 상기 R_1 내지 R_4는 각각 독립적으로 수소, 메틸기 및 에틸기로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나일 수 있고, 상기 R_1과 R_3은 서로 연결되어 6원의 사이클로헥실기를 형성할 수 있고, 상기 m은 1 또는 2의 정수일 수 있다.

[57] 구체적으로, 상기 전해액 첨가제는 에틸렌설파이드, 프로필렌설파이드, 2-비닐티이란, 2,3-에피티오프로필 메틸 에테르, 2-(트리메틸실릴)-티이란, 2,3-디(트리메틸실릴)-티이란, 1-시아노-3,4-에피티오부탄, 이소부틸렌설파이드, 사이클로헥센설파이드 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나일 수 있다.

[58] 상기 전해액 첨가제는 전지의 상온 및 고온에서의 방전시 전해액에 포함된 유기용매보다 먼저 분해되어 음극 표면에 SEI(Solid electrolyte interface) 필름을

효과적이고 안정적으로 형성함으로써 리튬 이온이 전극의 표면에 용이하게 삽입될 수 있도록 한다. 그 결과 전지의 상온 및 고온 수명 특성을 개선시킬 수 있다.

[59] 상기 전해액 첨가제는 상기 전해액에 0.1 내지 5 중량%로 포함될 수 있고, 바람직하게 0.1 내지 2 중량%로 포함될 수 있다.

[60] 상기 전해액 첨가제를 상기 전해액에 대하여 0.1 중량% 미만으로 포함하는 경우에는 전해액 첨가제를 첨가한 효과가 미미할 수 있고, 5 중량%를 초과하여 포함하는 경우에는 상기 첨가제와 전해액과의 부반응으로 생성된 불순물로 인하여 충방전 효율의 증가 효과가 미미할 수 있고, 수명 성능이 저하될 수 있다.

[61] 상기 유기용매로는 전지의 전기화학적 반응에 관여하는 이온들이 이동할 수 있는 매질 역할을 할 수 있는 것이라면 사용할 수 있고, 구체적으로 상기 유기용매는 에스테르 용매, 에테르 용매, 케톤 용매, 방향족 탄화수소 용매, 프로피오네이트 용매, 카보네이트 용매 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나일 수 있다.

[62] 상기 에스테르 용매로는 n-메틸 아세테이트, n-에틸 아세테이트, n-프로필 아세테이트 등을 사용할 수 있다. 상기 에테르계 용매로는 디부틸 에테르, 테트라글라임, 2-메틸테트라히드로퓨란, 테트라히드로퓨란 등이 사용될 수 있으며, 상기 케톤계 용매로는 시클로헥사논 등이 사용될 수 있다.

[63] 상기 방향족 탄화수소계 유기용매로는 벤젠, 플루오로벤젠, 클로로벤젠, 아이오도벤젠, 톨루엔, 플루오로톨루엔, 자일렌 또는 이들의 혼합물을 사용할 수 있다.

[64] 상기 프로피오네이트 용매로는 에틸프로피오네이트(ethyl propionate), 메틸프로피오네이트(methyl propionate), 프로필프로피오네이트(propyl propionate) 등을 사용할 수 있다.

[65] 상기 카보네이트 용매로는 디메틸카보네이트(dimethylcarbonate, DMC), 디에틸카보네이트(diethylcarbonate, DEC), 디프로필카보네이트(dipropylcarbonate, DPC), 메틸프로필카보네이트(methylpropylcarbonate, MPC), 에틸프로필카보네이트(methylpropylcarbonate, EPC), 메틸에틸카보네이트(methylethylcarbonate, MEC), 에틸메틸카보네이트(ethylmethylcarbonate, EMC), 에틸렌카보네이트(ethylene carbonate, EC), 프로필렌카보네이트(propylenecarbonate, PC), 부틸렌카보네이트(butylenecarbonate, BC), 플루오로에틸렌카보네이트(Fluoroethylene Carbonate, FEC) 및 이들의 혼합물을 사용할 수 있다.

[66] 상기 유기용매로는 카보네이트계 용매가 바람직하며, 보다 바람직하게는 전지의 충방전 성능을 높일 수 있는 높은 이온전도도를 갖는 고유전율의 용매와, 상기 고유전율의 용매의 점도를 적절하게 조절할 수 있는 점도가 낮은 유기

용매를 혼합하여 사용하여 적절한 점도를 갖는 고유전율의 혼합용매를 상기 유기용매로 적용할 수 있다. 구체적으로 에틸렌카보네이트, 프로필렌카보네이트 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나와 에틸메틸카보네이트, 디메틸카보네이트, 디에틸카보네이트 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로 이루어진 어느 하나를 혼합하여 사용할 수 있다.

[67] 상기 리튬염은 리튬 이차 전지에서 사용되는 리튬 이온을 제공하는 화합물이라면 사용할 수 있고, $LiPF_6$, $LiClO_4$, $LiAsF_6$, $LiBF_4$, $LiSbF_6$, $LiAl0_4$, $LiAlCl_4$, $LiCF_3SO_3$, $LiC_4F_9SO_3$, $LiN(C_2F_5SO_3)_2$, $LiN(C_2F_5SO_2)_2$, $LiN(CF_3SO_2)_2$. $LiN(C_xF_{2x+1}SO_2)(C_yF_{2y+1}SO_2)$(단, x, y는 자연수), LiCl, LiI 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나일 수 있으며, 바람직하게 리튬 헥사플루우오로포스페이트($LiPF_6$)일 수 있다.

[68] 상기 리튬염을 상기 전해액에 포함시키면, 상기 리튬염이 상기 전해액에 용해되어 전지 내에서 리튬 이온의 공급원으로 작용하고, 양극과 음극 사이의 리튬이온의 이동을 촉진할 수 있다.

[69] 상기 리튬염은 상기 전해액에 0.6 내지 2 몰로 포함될 수 있고, 바람직하게는 0.7 내지 1.6 몰로 포함될 수 있다. 상기 리튬염의 농도가 0.6 몰 미만이면 전해질의 전도도가 낮아져 전해질 성능이 떨어질 수 있고, 2 몰을 초과하는 경우에는 전해질의 점도가 증가하여 리튬 이온의 이동성을 감소시킬 수 있다.

[70] 상기 전해액에는 상기 전해액 첨가제 외에도 전지의 수명특성 향상, 전지 용량 감소 억제, 전지의 방전 용량 향상 등을 목적으로 일반적으로 전해액에 포함될 수 있는 첨가제(이하, '기타 첨가제'라 함)를 더 포함할 수 있다.

[71] 구체적으로, 비닐렌카보네이트(vinylenecarbonate, VC), 메탈플로라이드(예를 들면, LiF, RbF, TiF, AgF, AgF_2, BaF_2, CaF_2, CdF_2, FeF_2, HgF_2, Hg_2F_2, MnF_2, NiF_2, PbF_2, SnF_2, SrF_2, XeF_2, ZnF_2, AlF_3, BF_3, BiF_3, CeF_3, CrF_3, DyF_3, EuF_3, GaF_3, GdF_3, FeF_3, HoF_3, InF_3, LaF_3, LuF_3, MnF_3, NdF_3, PrF_3, SbF_3, ScF_3, SmF_3, TbF_3, TiF_3, TmF_3, YF_3, YbF_3, TIF_3, CeF_4, GeF_4, HfF_4, SiF_4, SnF_4, TiF_4, VF_4, $ZrF4_4$, NbF_5, SbF_5, TaF_5, BiF_5, MoF_6, ReF_6, SF_6, WF_6, CoF_2, CoF_3, CrF_2, CsF, ErF_3, PF_3, PbF_3, PbF_4, ThF_4, TaF_5, SeF_6 등), 글루타노나이트릴(glutaronitrite, GN), 숙시노나이트릴(sccinonitrile, SN), 아디포나이트릴(adiponitrile, AN), 3,3'-티오디프로피오디나이트릴(3,3'-thiodipropiodinitrile, TPN), 1,3-프로판술톤(1,3-propane sultone, PS), 프로펜 술톤(Propene Sultone, PRS), 리튬 비스(옥살라토)보레이트(Lithium bis(oxalato)borate, LIBOB), 비닐에틸렌카보네이트(VEC) 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 것을 사용할 수 있다.

[72] 상기 기타 첨가제로 유기용매 총 중량에 대하여 0.1 내지 5 중량%로 포함할 수 있다.

[73] 상기와 같은 조성을 갖는 본 발명에 따른 전해액은 -20℃ 내지 60℃의 온도범위에서 안정성이 우수하고, 약 4V 영역의 전압에서도 전기화학적으로

안정적일 수 있어서, 리튬 이차 전지에 적용시에 전지의 수명을 연장시킬 수 있다.

[74] 리튬 이차 전지는 사용하는 세퍼레이터와 전해질의 종류에 따라 리튬 이온 전지, 리튬 이온 폴리머 전지 및 리튬 폴리머 전지로 분류될 수 있고, 형태에 따라 원통형, 각형, 코인형, 파우치형 등으로 분류될 수 있으며, 사이즈에 따라 벌크 타입과 박막 타입으로 나눌 수 있다. 본 발명에 따른 전해액은 이중에서도 리튬 이온 전지, 알루미늄 적층 전지 및 리튬 폴리머 전지에 적용하기에 특히 우수하다.

[75]

[76] 본 발명의 또 다른 일 실시예에 따른 리튬 이차 전지는 서로 대향 배치되는 양극 활물질을 포함하는 양극과 음극 활물질을 포함하는 음극, 그리고 상기 양극과 음극 사이에 개재되는 상기 전해액을 포함한다.

[77] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차 전지(1)의 분해 사시도이다. 도 1에는 파우치형 리튬 이차 전지를 도시한 것이지만, 본 발명의 리튬 이차 전지가 이 형상으로 한정되는 것은 아니며, 전지로서 작동할 수 있으면 어떠한 형상으로도 가능하다.

[78] 도 1을 참조하면, 본 발명의 또 다른 일 실시예에 따른 리튬 이차 전지(1)는 음극(3), 양극(5), 상기 음극(3) 및 양극(5) 사이에 세퍼레이터(7)를 배치하여 전극 조립체(9)를 제조하고 이를 케이스(15)에 위치시키고 비수 전해질을 주입하여 상기 음극(3), 상기 양극(5) 및 상기 세퍼레이터(7)가 전해질에 함침되도록 하여 제조한다.

[79] 상기 음극(3) 및 양극(5)에는 전지 작용시 발생하는 전류를 집전하기 위한 도전성 리드 부재(10, 13)가 각기 부착될 수 있고, 상기 리드 부재(10, 13)는 각각 양극(5) 및 음극(3)에서 발생한 전류를 양극 및 음극 단자로 유도할 수 있다.

[80] 상기 양극(5)은 양극 활물질, 도전제 및 바인더를 혼합하여 양극 활물질 층 형성용 조성물을 제조한 후, 상기 양극 활물질 층 형성용 조성물을 알루미늄 포일 등의 양극 전류 집전체에 도포한 후 압연하여 제조할 수 있다.

[81] 상기 양극 활물질로는 리튬의 가역적인 인터칼레이션 및 디인터칼레이션이 가능한 화합물(리티에이티드 인터칼레이션 화합물)을 사용할 수 있다. 구체적으로는 하기 화학식 2로 표시되는 올리빈형 화합물을 사용할 수 있다.

[82] [화학식 2]

[83] $Li_xM_yM'_zXO_{4-w}B_w$

[84] 상기 화학식 2에서, 상기 M 및 M'은 서로 독립적으로 Fe, Ni, Co, Mn, Cr, Zr, Nb, Cu, V, Mo, Ti, Zn, Al, Ga, Mg, B 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 원소이고, 상기 X는 P, As, Bi, Sb, Mo 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 원소이며, 상기 B는 F, S 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 원소이고, $0<x\leq1$, $0<y\leq1$, $0<z\leq1$, $0<x+y+z\leq2$이고, $0\leq w\leq0.5$이다.

[85] 상기 양극 활물질은 바람직하게 $LiCoO_2$, $LiMnO_2$, $LiMn_2O_4$, $LiNiO_2$, $LiNi_xMn_{(1-x)}$

O_2(단, 0<x<1), $LiM_{1x}M_{2y}O_2$(단, 0≤x≤1, 0≤y≤1, 0≤x+y≤1, M_1 및 M_2은 각각 독립적으로 Al, Sr, Mg 및 La로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나이다) 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나의 리튬금속산화물일 수 있다.

[86] 상기 양극 활물질로 리튬금속산화물을 사용하면 고용량이면서도 전지의 안정성을 높일 수 있다.

[87] 상기 음극(3)은 상기 양극(5)과 마찬가지로 음극 활물질, 바인더 및 선택적으로 도전제를 혼합하여 음극 활물질 층 형성용 조성물을 제조한 후 이를 구리 포일 등의 음극 전류 집전체에 도포하여 제조할 수 있다.

[88] 상기 음극 활물질로는 리튬의 가역적인 인터칼레이션 및 디인터칼레이션이 가능한 화합물을 사용할 수 있다. 상기 음극 활물질의 구체적인 예로는 인조흑연, 천연흑연, 흑연화 탄소섬유, 비정질탄소 등의 탄소질 재료를 사용할 수 있다. 또한, 상기 탄소질 재료 이외에, 리튬과 합금화가 가능한 금속질 화합물 또는 금속질 화합물과 탄소질 재료를 포함하는 복합물도 음극 활물질로 사용할 수 있다.

[89] 상기 리튬과 합금화가 가능한 금속으로는, Si, Al, Sn, Pb, Zn, Bi, In, Mg, Ga, Cd, Si합금, Sn합금 또는 Al합금 등을 예시할 수 있다. 또한, 상기 음극 활물질로서 금속 리튬 박막도 사용할 수 있다.

[90] 상기 음극 활물질로는 안정성이 높다는 면에서 결정질 탄소, 비결정질 탄소, 탄소 복합체, 리튬 금속, 리튬을 포함하는 합금 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나를 사용할 수 있다.

[91] 상기 양극(5)은 양극 활물질로 $LiCoO_2$, 도전제로 카본블랙(Carbon black), 바인더로 PVDF(Polyvinylidene Fluoride), 용매로는 NMP(n-methyl-2-pyrrolidone)를 적용하여 Al 기재에 코팅한 것일 수 있고, 상기 음극(3)은 인조흑연인 MCMB(MesoCarbon MicroBead)와 카본블랙(Carbon black), 바인더로는 PVDF(Polyvinylidene Fluoride)를 사용하고, 용매로는 NMP(n-methyl-2-pyrrolidone)를 이용한 슬러리를 Cu 기재에 코팅한 것일 수 있다.

[92] 상기 전해액은 앞서 전해액에 관한 부분에서 기재한 바와 같으므로 그 기재를 생략한다.

[93] 상기 리튬 이차 전지는 통상의 방법에 의하여 제조되며, 본 발명의 전해액 첨가제를 포함하는 전해액을 이용하여 제조한 전지는 상온 및 고온 수명 특성이 우수하다.

발명의 실시를 위한 형태

[94] 이하, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본 발명의 실시예에 대하여 첨부한 도면을 참고로 하여 상세히 설명한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다.

[95]

[96] **전해액 및 리튬이차전지의 제조예**

[97] *이하, EC는 에틸렌카보네이트를, EMC은 에틸메틸카보네이트를, DEC는 디에틸렌카보네이트를, PS는 1,3-프로판술톤을, PRS는 프로펜 술톤을, FEC는 플루오르 에틸렌 카보네이트 그리고 VC는 비닐렌카보네이트를 약칭한다.

[98] 하기에서, 양극으로는 양극 활물질로 $LiCoO_2$, 도전제로 카본블랙(Carbon black), 바인더로 PVDF(Polyvinylidene Fluoride), 용매로 NMP(n-methyl-2-pyrrolidone)를 사용하여 혼합한 후 Al 기재에 코팅하여 사용하였다. 또한, 음극으로는 인조흑연인 MCMB(MesoCarbon MicroBead)와 카본블랙(Carbon black), 바인더로 PVDF(Polyvinylidene Fluoride)를 사용하고 용매로 NMP(n-methyl-2-pyrrolidone)를 이용한 슬러리를 Cu 기재에 코팅하여 사용하였다.

[99] 이하에서 함량과 관련된 %는 중량%를 의미한다.

[100]

[101] <비교예1>

[102] 에틸렌 카보네이트(EC), 에틸메틸카보네이트(EMC), 그리고 디에틸렌카보네이트(DEC)의 혼합용액(중량비: EC/EMC/DEC = 1/1/1)에 $LiPF_6$를 1M이 되도록 첨가하여 전해액을 제조하였다. 상기 제조된 전해액과 양극 및 음극을 이용하여 알루미늄 파우치 형태(Al-pouch type)의 리튬 이차 전지(이하, E1-1이라 한다)를 제조하였다.

[103]

[104] <비교예 2>

[105] 전해액의 제조시 EC/EMC/DEC의 혼합용액에 1 중량%가 되도록 1,3-프로판술톤을 첨가한 것을 제외하고는 상기 비교예 1에서와 동일한 방법으로 실시하여 리튬 이차 전지(이하, E1-2이라 한다)를 제조하였다.

[106]

[107] <실시예1>

[108] 전해액의 제조시 EC/EMC/DEC의 혼합용액에 1 중량%가 되도록 프로필렌설파이드를 첨가한 것을 제외하고는 상기 비교예 1에서와 동일한 방법으로 실시하여 리튬 이차 전지(이하, E1-3이라 한다)를 제조하였다.

[109]

[110] <실시예 2>

[111] 전해액의 제조시 EC/EMC/DEC의 혼합용액에 프로필렌설파이드 2 중량%를 첨가한 것을 제외하고는 상기 비교예 1에서와 동일한 방법으로 실시하여 리튬 이차 전지(이하, E1-4이라 한다)를 제조하였다.

[112]

[113] **리튬 이차 전지의 물성 평가**

[114] <u>1. 첨가제와 음극과의 계면 반응 평가</u>

[115] 상기 비교예 1, 2 및 실시예 1, 2에서 제작된 전지(E1-1 내지 E1-4)를 230mA(0.1C)의 전류로 CC(Constant current)/CV(Constant vlotage) 조건에서 4.2V(cut-off 0.02C)로 충전하면서 충전 과정에서의 첨가제와 음극 계면과의 반응을 평가하였다.

[116] 그 결과를 도 2에 나타내었다.

[117] 도 2에 나타난 바와 같이 프로필렌설파이드를 첨가한 실시예 1 및 2의 전지(E1-3 및 E1-4)에서 비교예 1 및 2의 전지(E1-1 및 E1-2)에 비해 먼저 SEI 피막이 형성되었다.

[118]

[119] 2. 상온 및 고온 수명의 평가

[120] 상기 비교예 1, 2 및 실시예 1, 2에서 제작된 전지(E1-1 내지 E1-4)를 각각 2300mA의 전류로 CC(Constant current)/CV(Constant vlotage) 조건에서 4.2V(cut-off 0.02C)로 충전하고, 다시 2300mA의 전류로 3.0V까지 방전하였다. 이 과정을 300회 반복하여 수명특성(사이클 성능)을 측정하였다.

[121] 상기 사이클 성능 평가는 상온(25℃)과 고온(45 ℃)에서 각각 평가하여 하기 표1, 2 및 도 3, 4에 각각 나타내었다.

[122] 표 1

[Table 1]

		1 사이클(mAh)	300 사이클(mAh)	효율(%)
상온수명	비교예1(E1-1)	2362.7	2116.6	89.6
	비교예2(E1-2)	2315.1	2125.1	91.8
	실시예1(E1-3)	2303.5	2136.6	92.8
	실시예2(E1-4)	2325.5	2161.0	92.9

[123] 표 2

[Table 2]

		1 사이클(mAh)	300 사이클(mAh)	효율(%)
고온수명	비교예1(E1-1)	2387.9	2119.5	88.8
	비교예2(E1-2)	2366.6	2141.3	90.5
	실시예1(E1-3)	2380.0	2115.3	89.0
	실시예2(E1-4)	2360.5	2180.1	92.4

[124] 상기 표1 및 표2를 참조하면, 상온 및 고온에서 실시예1 및 2의 전지(E1-3 및 E1-4)가 비교예 1 및 2의 전지(E1-1 및 E1-2)에 비해 우수한 수명 특성을 보였으며, 특히 고온에서 우수한 특성을 보여주었다.

[125]

[126] 3. 첨가제 종류에 따른 고온 수명의 평가

[127] 에틸렌 카보네이트(EC), 에틸메틸카보네이트(EMC)의 혼합용액(중량비: EC/EMC = 3/7)에 $LiPF_6$를 1M이 되도록 첨가한 후 하기 표에 제시된 바와 같이 첨가제의 종류를 다양하게 변경하여 첨가하여 전해액을 제조하였다. 상기 제조한 전해액을 사용하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1에서와 동일한 방법으로 실시하여 리튬 이차 전지를 제조하였다.

[128] 상기 제조된 전지(E2-1 내지 E2-6)를 각각 910mA의 전류로 CC(Constant current)/CV(Constant vlotage) 조건에서 1.0C/4.2V(cut-off 0.02C)로 충전하고, 다시 910mA의 전류로 CC 1.0C 조건에서 2.7V까지 방전하였다. 이 과정을 300회 반복하여 수명특성(사이클 성능)을 측정하였다.

[129] 상기 사이클 성능 평가는 고온(45 ℃)에서 평가하였으며 그 결과를 하기 표3 및 도 5에 나타내었다.

[130] 표 3

[Table 3]

	전지No.	첨가제(함량)	1사이클 (mAh)	300사이클 (mAh)	효율(%)
비교예	E2-1	-	939.5	807.3	85.9
	E2-2	PS(1%)	947.1	794.5	83.9
	E2-3	VC(1%)	930.5	810.7	87.1
실시예	E2-4	프로필렌설파이드(1%)	942.3	833.6	88.5
	E2-5	VC(1%)+프로필렌설파이드(1%)	942.6	838.7	89.0
	E2-6	PS(1%)+프로필렌설파이드(1%)	947.4	799.9	84.4

[131] 상기 표3을 참조하면, 프로필렌설파이드를 포함하는 실시예의 전지(E2-4)가 전해액 첨가제를 포함하지 않는 비교예의 전지(E2-1)에 비해 고온에서 보다 우수한 수명특성을 나타내었다. 또한, 통상의 전해액 첨가제와 함께 프로필렌설파이드를 포함하는 실시예의 전지(E2-5 및 E2-6)는 각각 통상의 전해액 첨가제만을 포함하는 비교예의 전지(E2-2 및 E2-3)에 비해 고온에서 보다 우수한 수명특성을 나타내었다.

[132]

[133] <u>4. 첨가제 함량에 따른 고온 수명 평가</u>

[134] 에틸렌 카보네이트(EC), 에틸메틸카보네이트(EMC), 그리고 디에틸렌카보네이트(DEC)의 혼합용액(중량비: EC/EMC/DEC = 1/1/1)에 $LiPF_6$를 1M이 되도록 첨가하고, 프로필렌설파이드의 함량을 하기 표에 제시된 바와 같이 다양하게 변경하여 첨가하여 전해액을 제조하였다. 상기 제조한 전해액을 사용하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1에서와 동일한 방법으로 실시하여 리튬 이차 전지를 제조하였다.

[135] 상기 제조된 전지(E3-1 내지 E3-6)를 각각 910mA의 전류로 CC(Constant current)/CV(Constant vlotage) 조건에서 1.0C/4.2V(cut-off 0.02C)로 충전하고, 다시 910mA의 전류로 CC 1.0C 조건에서 2.7V까지 방전하였다. 이 과정을 100회 반복하여 수명특성(사이클 성능)을 측정하였다.

[136] 상기 사이클 성능 평가는 고온(45 ℃)에서 평가하였으며, 그 결과를 하기 표4 및 도 6에 나타내었다.

[137] 표 4

[Table 4]

고온수명	전지No.	함량	1사이클(mAh)	100사이클(mAh)	효율(%)
	E3-1	0(%)	931.6	878.0	94.2
	E3-2	0.2(%)	937.5	888.8	94.8
	E3-3	0.5(%)	943.0	894.8	94.9
	E3-4	1(%)	943.4	898.9	95.3
	E3-5	2(%)	935.3	904.0	96.7
	E3-6	3(%)	929.0	874.8	94.2

[138] 상기 표4를 참조하면, 프로필렌설파이드의 함량이 2 중량%까지는 함량이 증가할수록 고온에서의 수명특성이 향상됨을 알 수 있다.

[139]

[140] 5. 본 발명의 첨가제 종류에 따른 상온 수명 평가

[141] 에틸렌 카보네이트(EC) 그리고 에틸메틸카보네이트(EMC)의 혼합용액(중량비: EC/EMC = 3/7)에 $LiPF_6$를 1M이 되도록 첨가하고, 하기 표에 제시된 첨가제를 첨가하여 전해액을 제조하였다. 상기 제조한 전해액을 사용하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1에서와 동일한 방법으로 실시하여 리튬 이차 전지를 제조하였다.

[142] 상기 제조된 전지(E4-1 내지 E4-10)를 각각 910mA의 전류로 CC(Constant current)/CV(Constant vlotage) 조건에서 1.0C/4.2V(cut-off 0.02C)로 충전하고, 다시 910mA의 전류로 CC 1.0C 조건에서 2.7V까지 방전하였다. 이 과정을 100회 반복하여 수명특성(사이클 성능)을 측정하였다.

[143] 상기 사이클 성능 평가는 상온((25℃)에서 평가하였으며, 그 결과를 하기 표5 및 도 7에 나타내었다.

[144] 표 5

[Table 5]

상온수명	전지No.	첨가제(중량%)	1사이클(mAh)	100사이클(mAh)	효율(%)
	E4-1	-	945.3	866.3	91.6
	E4-2	플루오로 에틸렌 카보네이트(FEC)(1)	937.7	864.1	92.2
	E4-3	에틸렌설파이드(1)	944.6	873.9	92.5
	E4-4	에틸렌설파이드(1)+FEC(1)	934.8	869.1	93.0
	E4-5	이소부틸렌설파이드(1)	897.0	870.1	97.0
	E4-6	이소부틸렌설파이드(1)+FEC(1)	930.7	876.2	94.1
	E4-7	사이클로헥센설파이드(1)	948.1	869.5	91.7
	E4-8	사이클로헥센설파이드(1)+FEC(1)	940.3	868.1	92.3
	E4-9	프로필렌설파이드(1)	932.5	868.6	93.1
	E4-10	프로필렌설파이드(1)+FEC(1)	933.1	870.9	93.3

[145] 상기 표5를 참조하면, 본 발명의 첨가제를 포함하는 실시예의 전지(E4-3 내지 E4-10)가 첨가제를 포함하지 않거나(E4-1), 종래의 첨가제를 포함하는 경우(E4-2) 보다 효율이 우수함을 알 수 있다.

[146] 또한, 플루오로 에틸렌 카보네이트를 단독으로 사용하는 경우(E4-2) 보다 플루오로 에틸렌 카보네이트와 함께 본 발명의 첨가제를 함께 사용하는 경우(E4-4, E4-6, E4-8 또는 E4-10) 효율이 향상됨을 알 수 있다.

[147]

[148] 6. 첨가제 종류에 따른 고온 수명의 평가

[149] 에틸렌 카보네이트(EC), 에틸메틸카보네이트(EMC), 그리고 디에틸렌카보네이트(DEC)의 혼합용액(중량비: EC/EMC/DEC = 1/1/1)에 $LiPF_6$를 1M이 되도록 첨가한 후 하기 표에 제시된 바와 같이 첨가제의 종류를 다양하게 변경하여 첨가하여 전해액을 제조하였다. 상기 제조한 전해액을 사용하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1에서와 동일한 방법으로 실시하여 리튬 이차 전지를 제조하였다.

[150] 상기 제조된 전지(E5-1 내지 E5-8)를 각각 910mA의 전류로 CC(Constant current)/CV(Constant vlotage) 조건에서 1.0C/4.2V(cut-off 0.02C)로 충전하고, 다시

910mA의 전류로 CC 1.0C 조건에서 2.7V까지 방전하였다. 이 과정을 100회 반복하여 수명특성(사이클 성능)을 측정하였다.

[151] 상기 사이클 성능 평가는 고온(60℃)에서 평가하였으며 그 결과를 하기 표6 및 도 8에 나타내었다.

[152] 표 6

[Table 6]

고온수명	전지No.	첨가제(함량)	1사이클(mAh)	100사이클(mAh)	효율(%)
	E5-1	-	945.3	866.3	91.6
	E5-2	FEC(1%)	937.7	864.1	92.2
	E5-3	프로필렌설파이드(0.5%)+FEC(1%)	944.6	873.9	92.5
	E5-4	프로필렌설파이드(1.0%)+FEC(1%)	934.8	869.1	93.0
	E5-5	프로필렌설파이드(2.0%)+FEC(1%)	897.0	870.1	97.0
	E5-6	1,3-프로판디올 사이클릭 설페이트(0.5%)+FEC(1%)	930.7	876.2	94.1
	E5-7	1,3-프로판디올 사이클릭 설페이트(1.0%)+FEC(1%)	948.1	869.5	91.7
	E5-8	LiBOB(0.2%)+프로펜술톤(1.0%)+FEC(1%)	940.3	868.1	92.3

[153] 상기 표6을 참조하면, 본 발명의 첨가제를 포함하는 실시예의 전지(E5-3 내지 E5-5)가 첨가제를 포함하지 않거나(E5-1), 종래의 첨가제를 포함하는 경우(E5-2, E5-6, E5-7 또는 E5-8) 보다 효율이 우수함을 알 수 있다.

[154]

[155] 이상에서 본 발명의 바람직한 실시예에 대하여 상세하게 설명하였지만 본 발명의 권리범위는 이에 한정되는 것은 아니고 다음의 청구범위에서 정의하고 있는 본 발명의 기본 개념을 이용한 당업자의 여러 변형 및 개량 형태 또한 본 발명의 권리범위에 속하는 것이다.

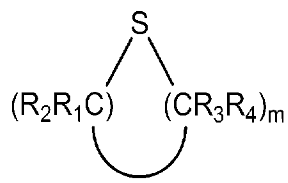
산업상 이용가능성

[156] 본 발명은 리튬 이차 전지의 상온 및 고온에서의 수명 특성을 개선시킬 수 있는 리튬 이차 전지용 전해액 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지에 관한 것으로서,

상기 리튬 이차 전지용 전해액은 전지의 상온 및 고온에서의 방전시 전해액에 포함된 유기용매보다 먼저 분해되어 음극 표면에 SEI(Solid electrolyte interface) 필름을 효과적이고 안정적으로 형성함으로써 리튬 이온이 전극의 표면에 용이하게 삽입될 수 있도록 한다. 그 결과 전지의 상온 및 고온 수명 특성을 개선시킬 수 있다.

청구범위

[청구항 1] 유기용매;
상기 유기용매에 혼합된 리튬염; 및
상기 유기용매에 혼합된 하기 화학식1로 표시되는 전해액 첨가제를 포함하는 리튬 이차 전지용 전해액.
[화학식 1]



(상기 화학식1에서,
상기 R_1 내지 R_4는 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 5의 알킬기, 탄소수 3 내지 6의 시클로알킬기, 탄소수 2 내지 5의 알켄일기, 탄소수 2 내지 5의 알킨일기, 알릴기, 알콕시기, 알콕시알킬기, 실릴기, 알킬실릴기 및 시아노기로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나이고,
상기 m은 1 내지 4의 정수이다)

[청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 R_1과 R_3은 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 5의 알칸디일기 및 탄소수 1 내지 5의 알켄디일기로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나이고,
상기 R_1과 R_3은 서로 연결되어 4원 내지 10원의 지방족 고리를 형성하는 것인 리튬 이차 전지용 전해액.

[청구항 3] 제1항에 있어서,
상기 전해액 첨가제는 에틸렌설파이드(ethylene sulfide), 프로필렌설파이드(propylene sulfide), 2-비닐티이란(2-vinylthiirane), 2,3-에피티오프로필 메틸 에테르(2,3-epithiopropyl methyl ether), 2-(트리메틸실릴)-티이란(2-(trimethylsilyl)-thiirane), 2,3-디(트리메틸실릴)-티이란(2,3-di(trimethylsilyl)-thiirane), 1-시아노-3,4-에피티오부탄(1-cyano-3,4-epithiobutane), 이소부틸렌설파이드(isobutylene sulfide), 사이클로헥센설파이드(cyclohexene sulfide) 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나인 것인 리튬 이차 전지용 전해액.

[청구항 4] 제1항에 있어서,
상기 전해액 첨가제는 전해액 총 중량에 대하여 0.1 내지 5

중량%로 포함되는 것인 리튬 이차 전지용 전해액.

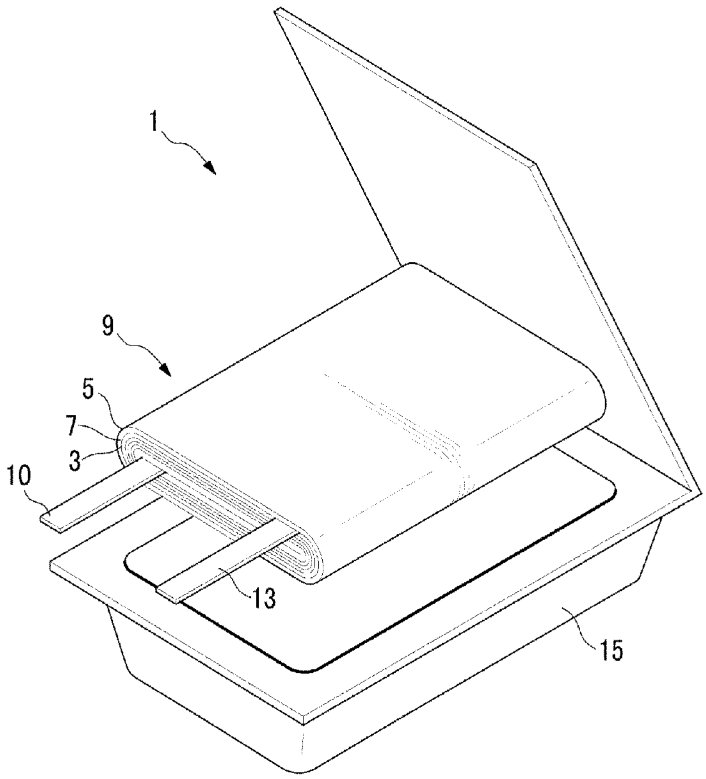
[청구항 5] 제1항에 있어서,
상기 유기용매는 에틸렌카보네이트(EC), 프로필렌카보네이트(PC), 에틸메틸카보네이트(EMC), 디메틸카보네이트(DMC), 디에틸카보네이트(DEC), 플루오로에틸렌카보네이트(FEC), 메틸프로필카보네이트(MPC), 에틸프로필카보네이트(EPC), 메틸에틸 카보네이트(MEC), 부틸렌카보네이트(BC), 에틸아세테이트(ethyl acetate), 메틸아세테이트(methyl acetate), 프로필아세테이트(propyl acetate), 에틸프로피오네이트(ethyl propionate), 메틸프로피오네이트(methyl propionate), 프로필프로피오네이트(propyl propionate) 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나인 것인 리튬 이차 전지용 전해액.

[청구항 6] 제1항에 있어서,
상기 리튬염은 $LiPF_6$, $LiClO_4$, $LiAsF_6$, $LiBF_4$, $LiSbF_6$, $LiAl0_4$, $LiAlCl_4$, $LiCF_3SO_3$, $LiC_4F_9SO_3$, $LiN(C_2F_5SO_3)_2$, $LiN(C_2F_5SO_2)_2$, $LiN(CF_3SO_2)_2$, $LiN(C_xF_{2x+1}SO_2)(C_yF_{2y+1}SO_2)$(단, x, y는 자연수), LiCl, LiI 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나인 것인 리튬 이차 전지용 전해액.

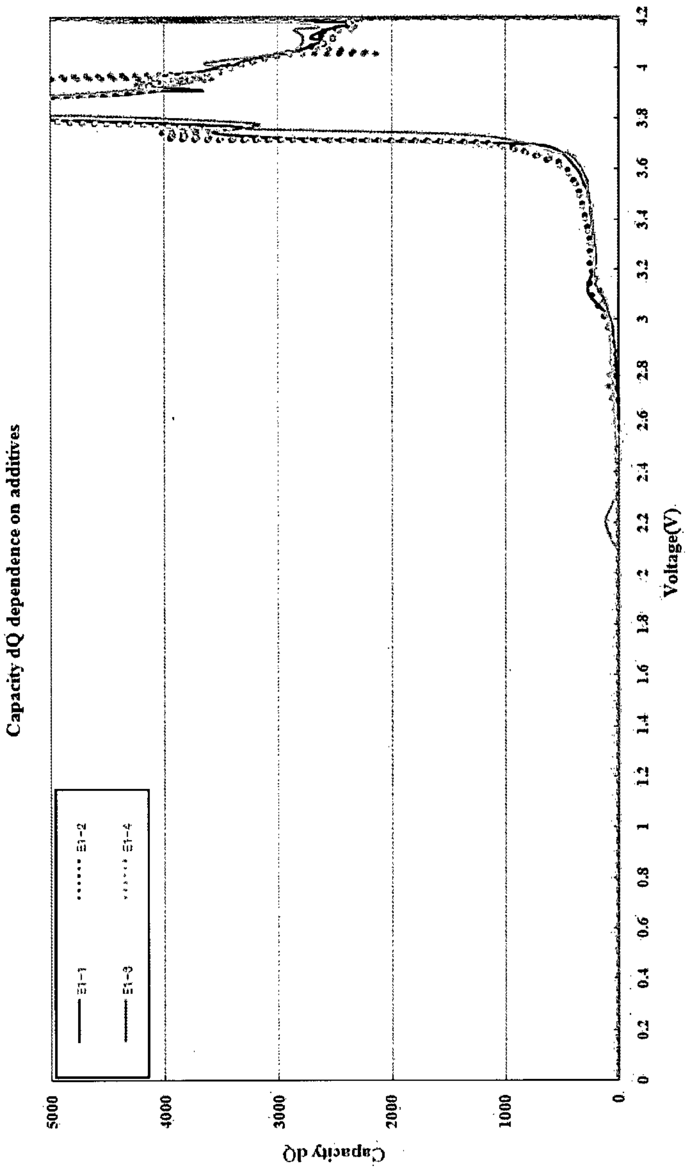
[청구항 7] 제1항에 있어서,
상기 전해액은 비닐렌카보네이트, 1,3-프로판술톤, 메탈플로라이드, 글루타노나이트릴, 숙시노나이트릴, 아디포나이트릴, 3,3'-티오디프로피오디나이트릴, 프로펜 술톤, 리튬 비스(옥살라토)보레이트, 비닐에틸렌카보네이트 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나의 첨가제를 더 포함하는 것인 리튬 이차 전지용 전해액.

[청구항 8] 서로 대향 배치되는 양극 활물질을 포함하는 양극과 음극 활물질을 포함하는 음극, 및
상기 양극과 음극 사이에 개재되며, 제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 따른 전해액을 포함하는 리튬 이차 전지.

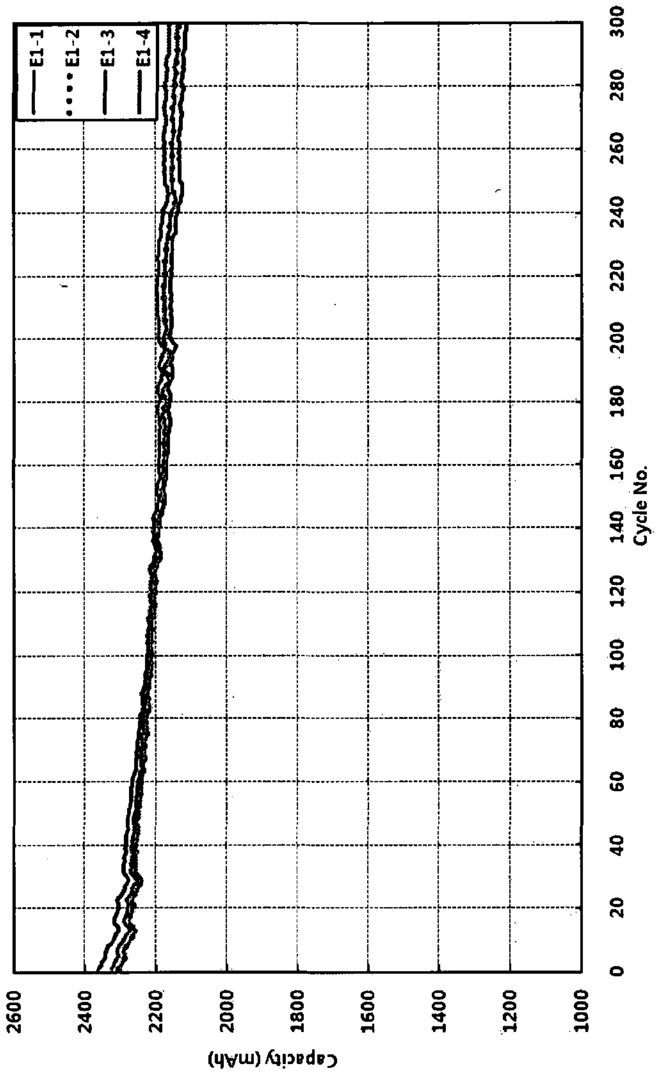
[Fig. 1]



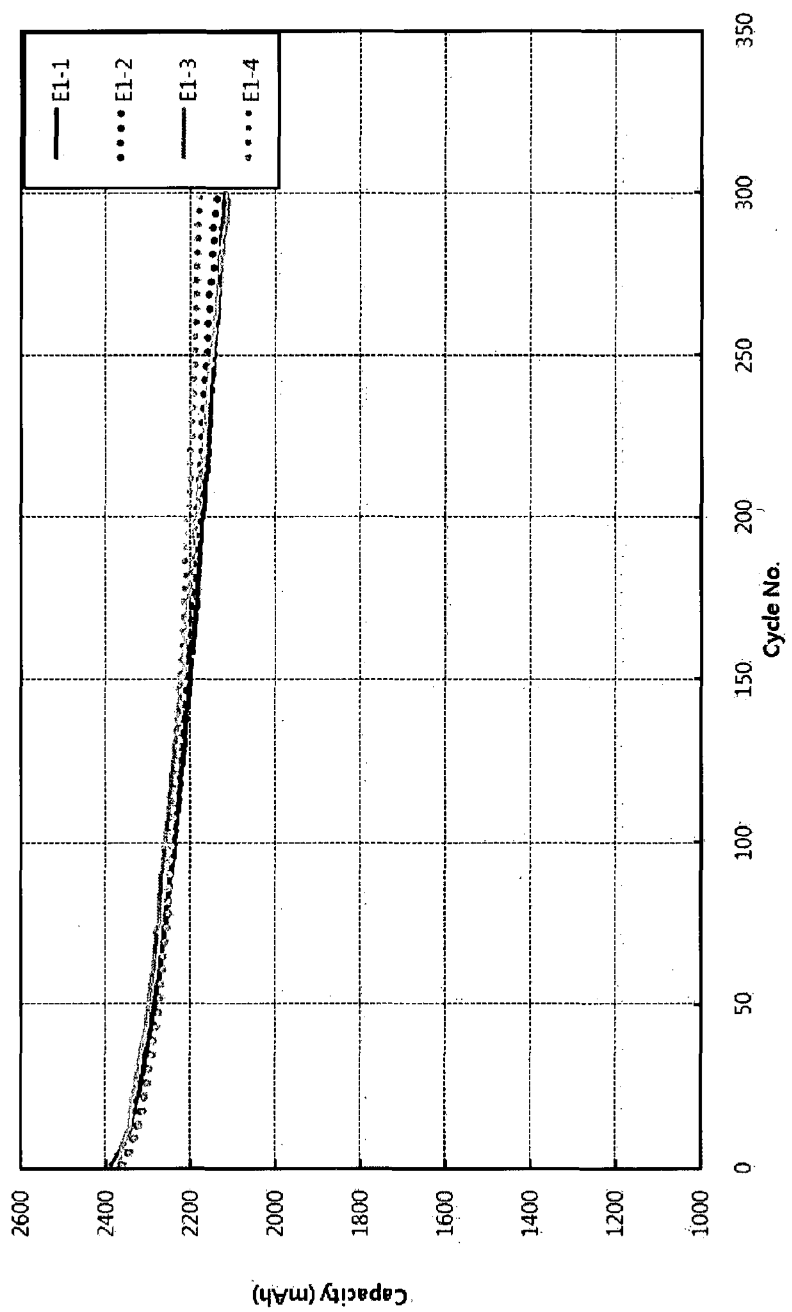
[Fig.2]


Capacity dQ dependence on additives
E1-1
E1-2
E1-3
E1-4
Capacity dQ
Voltage(V)
5000
4000
3000
2000
1000
0
0
0.2
0.4
0.6
0.8
1
1.2
1.4
1.6
1.8
2
2.2
2.4
2.6
2.8
3
3.2
3.4
3.6
3.8
4
4.2

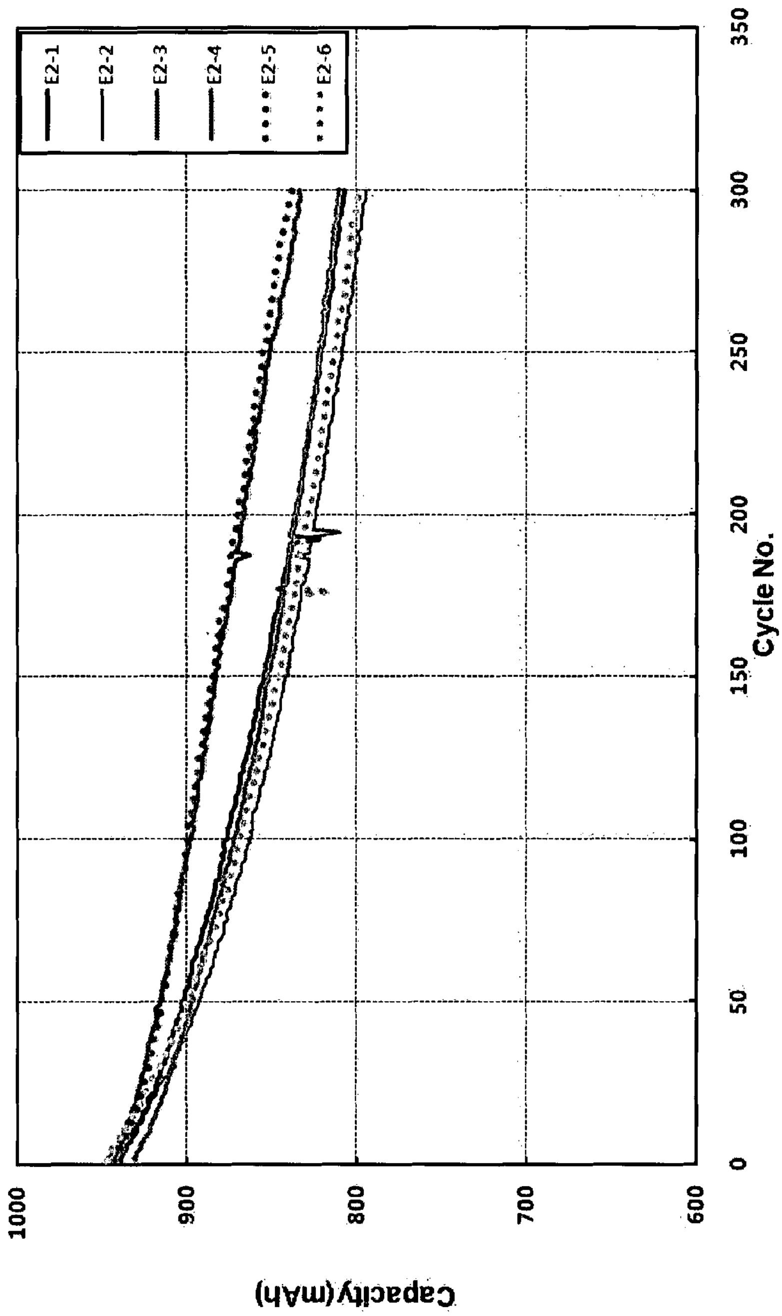
[Fig.3]


E1-1
E1-2
E1-3
E1-4
0
20
40
60
80
100
120
140
160
180
200
220
240
260
280
300
Cycle No.
2600
2400
2200
2000
1800
1600
1400
1200
1000
Capacity (mAh)

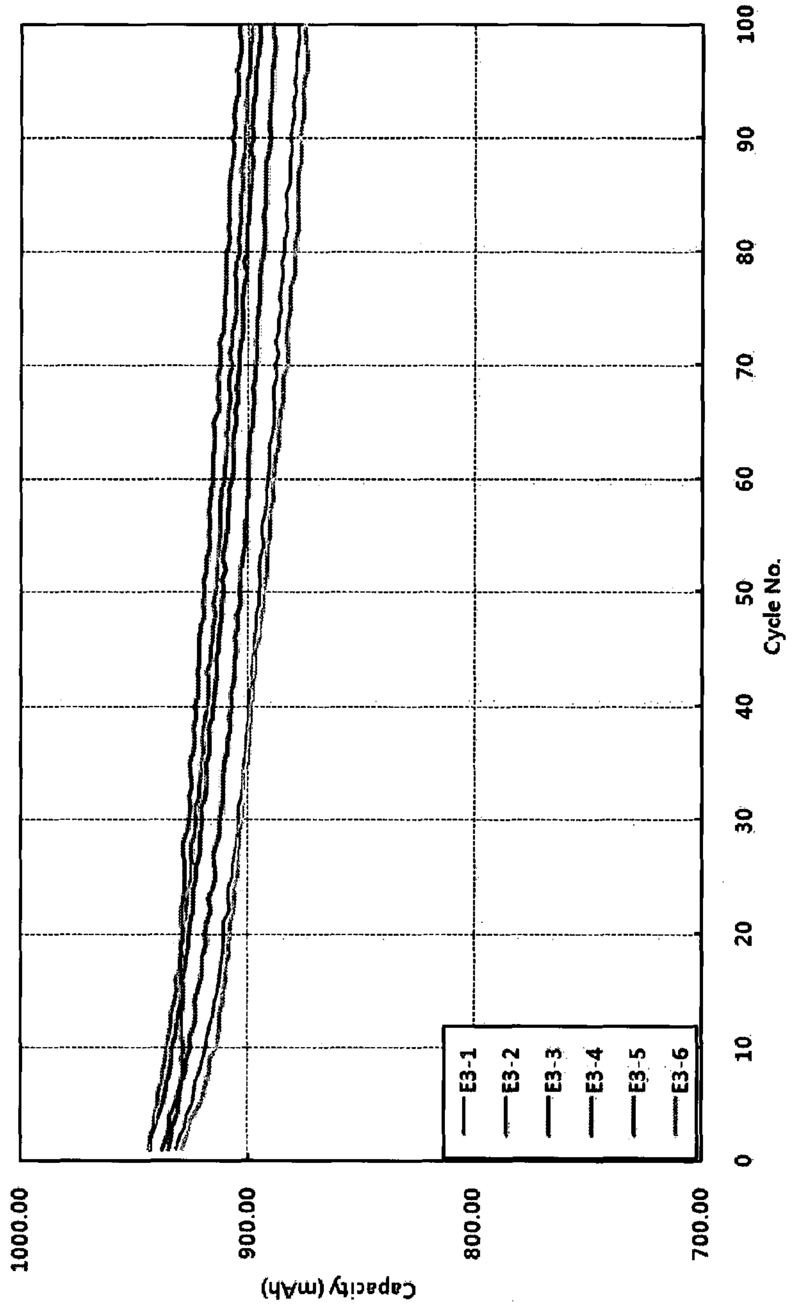
[Fig.4]


E1-1
E1-2
E1-3
E1-4
Capacity (mAh)
Cycle No.
2600
2400
2200
2000
1800
1600
1400
1200
1000
0
50
100
150
200
250
300
350

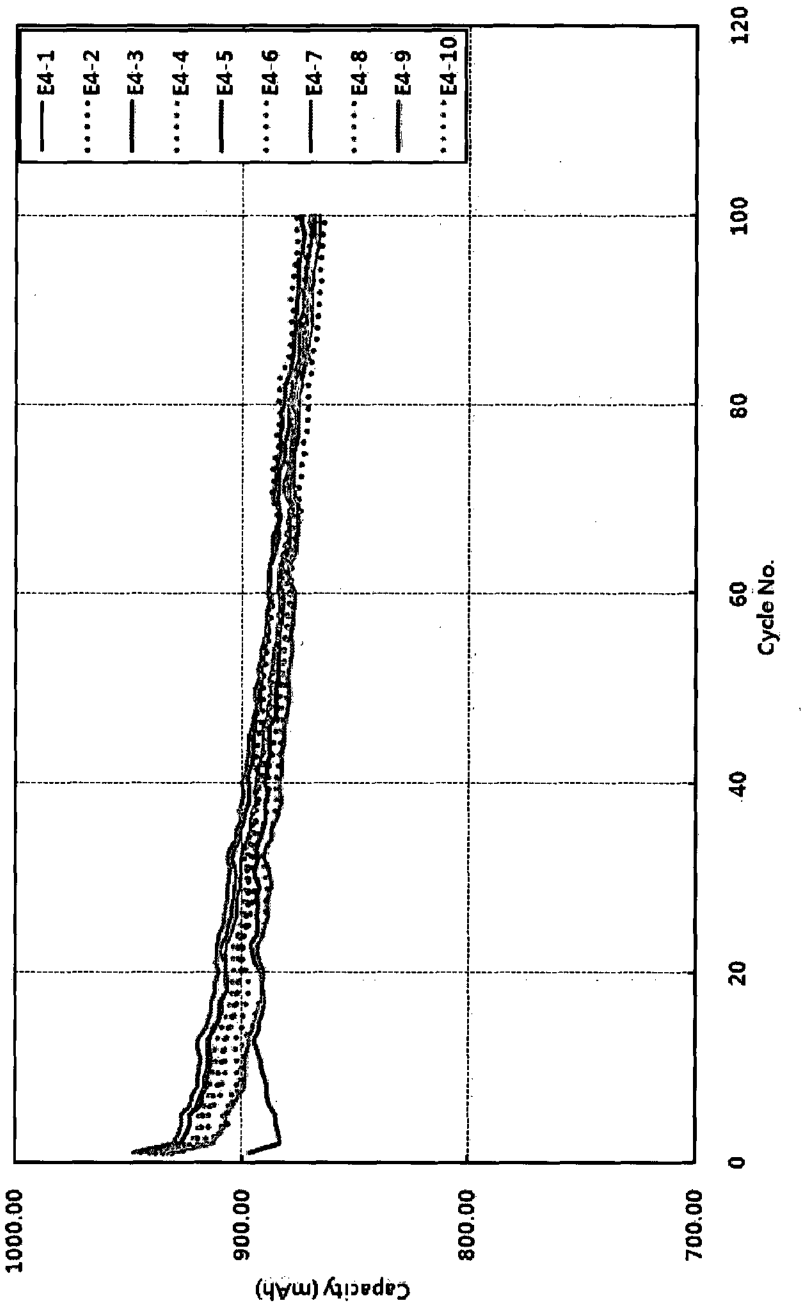
[Fig.5]


E2-1
E2-2
E2-3
E2-4
E2-5
E2-6
1000
900
800
700
600
Capacity(mAh)
0
50
100
150
200
250
300
350
Cycle No.

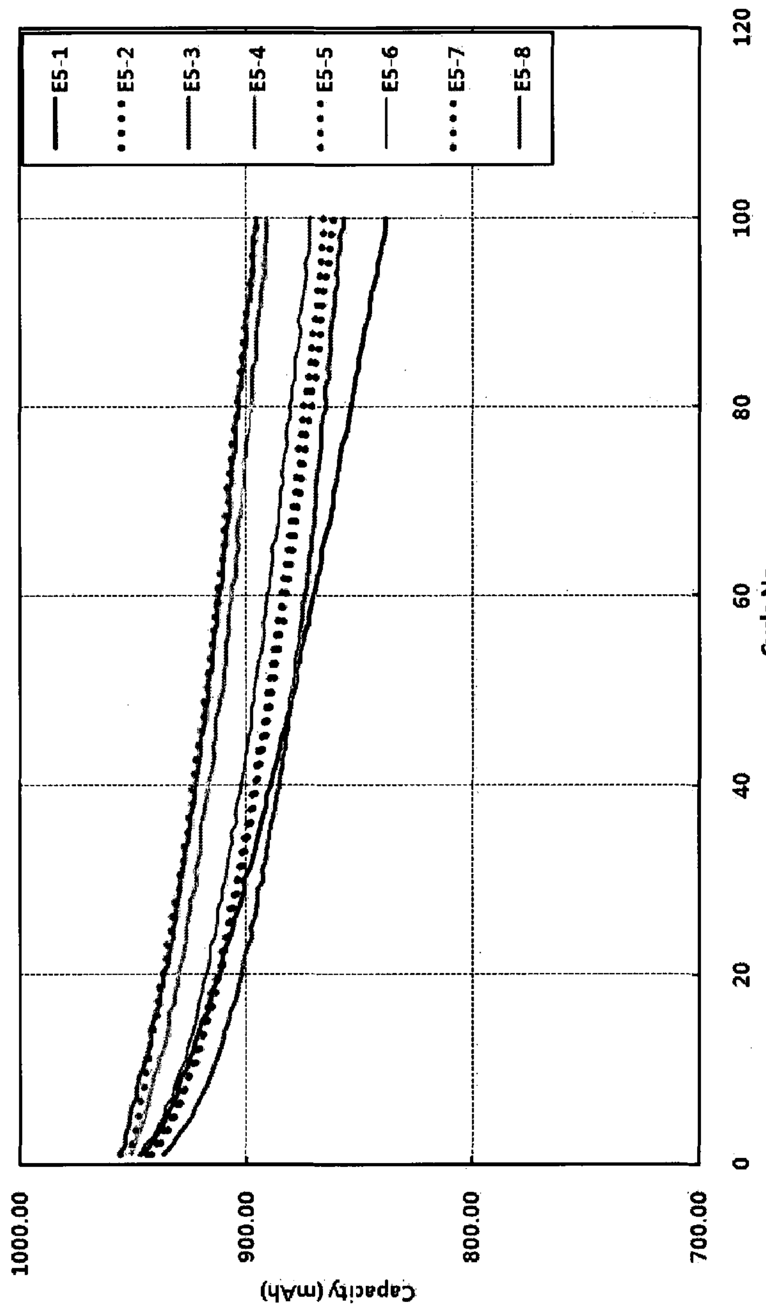
[Fig.6]


Capacity (mAh)
1000.00
900.00
800.00
700.00
Cycle No.
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
E3-1
E3-2
E3-3
E3-4
E3-5
E3-6

[Fig.7]


E4-1
E4-2
E4-3
E4-4
E4-5
E4-6
E4-7
E4-8
E4-9
E4-10
0
20
40
60
80
100
120
Cycle No.
1000.00
900.00
800.00
700.00
Capacity (mAh)

[Fig.8]


E5-1
E5-2
E5-3
E5-4
E5-5
E5-6
E5-7
E5-8
Capacity (mAh)
1000.00
900.00
800.00
700.00
Cycle No.
0
20
40
60
80
100
120