



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0121203
(43) 공개일자 2018년11월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01M 10/0567 (2010.01) H01M 10/052 (2010.01)

H01M 10/42 (2014.01) H01M 4/525 (2010.01)

(52) CPC특허분류

H01M 10/0567 (2013.01)

H01M 10/052 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2017-0055621

(22) 출원일자 2017년04월28일

심사청구일자 없음

(71) 출원인

삼성에스디아이 주식회사

경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20 (공세동)

서강대학교산학협력단

서울특별시 마포구 백범로 35 (신수동, 서강대학교)

(72) 발명자

김애란

경기도 수원시 영통구 삼성로 130 (매탄동)

문봉진

경기도 고양시 일산동구 강송로 196, 108동 1202호 (마두동, 강촌마을1단지아파트)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

팬코리아특허법인

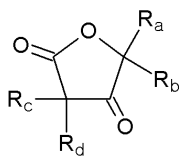
전체 청구항 수 : 총 8 항

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

(57) 요약

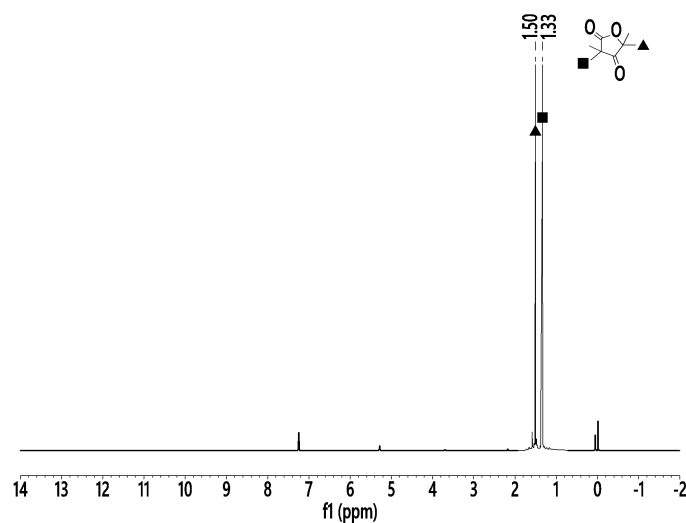
리튬 이차 전지용 전해질 및 이를 리튬 이차 전지에 관한 것으로서, 이 전해질은 비수성 유기 용매; 리튬염; 및 하기 화학식 1로 표현되는 첨가제를 포함하는 것이다.

[화학식 1]



(상기 화학식 1에서, 각 치환기의 정의는 상세한 설명과 동일하다)

대표도 - 도2



(52) CPC특허분류

H01M 10/4235 (2013.01)

H01M 4/525 (2013.01)

Y02E 60/122 (2013.01)

(72) 발명자

박명준

서울특별시 관악구 난곡로11가길 21, B동 02호 (신림동)

신우철

경기도 수원시 영통구 삼성로 130 (매탄동)

신정민

경기도 수원시 영통구 삼성로 130 (매탄동)

전가영

서울특별시 동대문구 망우로18가길 55-6, 101호 (휘경동)

최현봉

경기도 수원시 영통구 삼성로 130 (매탄동)

명세서

청구범위

청구항 1

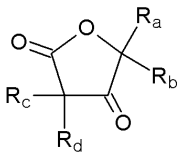
비수성 유기 용매;

리튬염; 및

하기 화학식 1로 표현되는 첨가제를 포함하는

리튬 이차 전지용 전해질.

[화학식 1]



(상기 화학식 1에서,

R_a , R_b , R_c 및 R_d 는 서로 독립적으로 할로젠기, 치환 또는 비치환된 알킬기 또는 C_nF_{2n+1} (n 은 1 내지 5의 정수임) 임)

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 첨가제의 함량은 상기 전해질 전체 중량에 대하여 0.1 중량% 내지 2 중량%인 리튬 이차 전지용 전해질.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 첨가제의 함량은 전해질 전체 중량에 대하여 0.5 중량% 내지 2 중량%인 리튬 이차 전지용 전해질.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 R_a , R_b , R_c 및 R_d 는 서로 독립적으로 치환 또는 비치환된 알킬기인 리튬 이차 전지용 전해질.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 알킬기의 탄소수는 1 내지 5인 리튬 이차 전지용 전해질.

청구항 6

음극 활물질을 포함하는 음극;

양극 활물질을 포함하는 양극; 및

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항의 전해질

을 포함하는 리튬 이차 전지.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 양극 활물질은 리튬의 가역적인 인터칼레이션 및 디인터칼레이션이 가능한 화합물인 리튬 이차 전지.

청구항 8

제6항에 있어서,

$\text{Li}_a\text{A}_{1-b}\text{X}_b\text{D}_2$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, A는 Co이고, X는 Al, Ni, Co, Mn, Cr, Fe, Mg, Sr, V, 희토류 원소 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고, D는 O, F, S, P, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택됨) 또는 $\text{Li}_a\text{A}_{1-b}\text{X}_b\text{O}_{2-c}\text{T}_c$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, A는 Co이고, X는 Al, Ni, Co, Mn, Cr, Fe, Mg, Sr, V, 희토류 원소 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고, T는 F, S, P, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택됨)인 리튬 이차 전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 리튬 이차 전지용 전해질 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 리튬 이차 전지는 방전 전압이 높고 에너지 밀도가 높아, 다양한 전자기기의 전원으로 주목받고 있다.

[0003] 리튬 이차 전지의 양극 활물질로는 LiCoO_2 , LiMn_2O_4 , $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ ($0 < x < 1$) 등과 같이 리튬 이온의 인터칼레이션이 가능한 구조를 가진 리튬과 전이 금속으로 이루어진 산화물이 주로 사용된다.

[0004] 음극 활물질로는 리튬의 삽입/탈리가 가능한 인조, 천연 흑연, 하드 카본을 포함한 다양한 형태의 탄소계 재료가 주로 사용되고 있다.

[0005] 리튬 이차 전지의 전해질로는 리튬염이 용해된 유기 용매가 사용되고 있다.

[0006] 이러한 리튬 이차 전지는 고온 문제, 즉 양극 활물질과 전해액과의 반응에 의한 가스 발생 및 전극 저항이 특히 고온에서 크게 상승하고, 또한 음극 활물질 표면에 생성된 SEI(Solid electrolyte interface)막이 고온에서 파괴되고, 지속적으로 부산물이 생성되어 전지의 비가역 반응이 가속화되며, 이러한 현상으로 상온에서 보다 고온에서 전지성능 저하 및 가스로 인한 두께 팽창(swelling)이 문제가 발생되고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

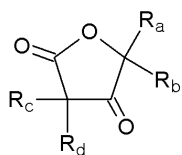
[0007] 일 구현예는 고온에서의 두께 팽창 문제를 방지할 수 있는 리튬 이차 전지용 전해질을 제공하는 것이다.

[0008] 다른 구현예는 상기 전해질을 포함하는 리튬 이차 전지를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0009] 일 구현예에 따르면, 비수성 유기 용매; 리튬염; 및 하기 화학식 1로 표현되는 첨가제를 포함하는 리튬 이차 전지용 전해질을 제공한다.

[0010] [화학식 1]



[0011]

상기 화학식 1에서,

[0013] R_a , R_b , R_c 및 R_d 는 서로 독립적으로 할로젠기, 치환 또는 비치환된 알킬기 또는 $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$ (n 은 1 내지 5의 정수임)

일 수 있다. 또한, 상기 R_a , R_b , R_c 및 R_d 는 서로 독립적으로 치환 또는 비치환된 알킬기일 수 있다. 이때, 상기 알킬기의 탄소수는 1 내지 5일 수 있다.

[0014] 상기 첨가제의 함량은 상기 전해질 전체 중량에 대하여 0.1 중량% 내지 2 중량%일 수 있고, 상기 첨가제의 함량은 전해질 전체 중량에 대하여 0.5 중량% 내지 2 중량%일 수 있다.

[0015] 본 발명의 다른 일 구현예는 음극 활물질을 포함하는 음극; 양극 활물질을 포함하는 양극; 및 상기 전해질을 포함하는 리튬 이차 전지를 제공한다.

[0016] 기타 구현예들의 구체적인 사항은 이하의 상세한 설명에 포함되어 있다.

발명의 효과

[0017] 본 발명의 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지용 전해질은 고온 저장 특성, 특히 고온 스웰링 특성을 향상시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0018] 도 1은 본 발명의 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지를 간략하게 나타낸 도면.

도 2는 제조예 1에서 제조된 첨가제의 ^1H NMR 측정 결과를 나타낸 그래프.

도 3은 제조예 1에서 제조된 첨가제의 ^{13}C NMR 측정 결과를 나타낸 그래프.

도 4는 제조예 1에서 제조된 첨가제를 포함하는 첨가제 용액의 CV(cyclic voltammetry) 결과를 나타낸 그래프.

도 5는 실시예 1 및 비교예 1에 따라 제조된 전해질을 포함하는 리튬 이차 전지를 고온 저장 전 EIS를 측정하여 나타낸 그래프.

도 6은 실시예 1 및 비교예 1에 따라 제조된 전해질을 포함하는 리튬 이차 전지를 고온 저장 후 EIS를 측정하여 나타낸 그래프.

도 7은 실시예 3과 비교예 2 및 3에 따라 제조된 전해질을 포함하는 리튬 이차 전지의 고온 사이클 수명 특성 평가를 나타낸 그래프.

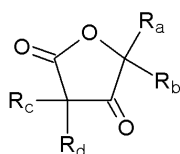
도 8은 실시예 3과 5 및 참고예 1에 따라 제조된 전해질을 포함하는 리튬 이차 전지의 고온 사이클 수명 특성 평가를 나타낸 그래프.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0019] 이하, 본 발명의 구현예를 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이는 예시로서 제시되는 것으로, 이에 의해 본 발명이 제한되지는 않으며 본 발명은 후술할 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다.

[0020] 본 발명의 일 구현예는 비수성 유기 용매; 리튬염; 및 하기 화학식 1로 표현되는 첨가제를 포함하는 리튬 이차 전지용 전해질을 제공한다.

[0021] [화학식 1]



[0022]

[0023] 상기 화학식 1에서,

[0024] R_a , R_b , R_c 및 R_d 는 서로 독립적으로 할로젠기, 치환 또는 비치환된 알킬기 또는 $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$ (n 은 1 내지 5의 정수)일 수 있다. 또한, 상기 화학식 1에서, 상기 R_a , R_b , R_c 및 R_d 는 서로 독립적으로 치환 또는 비치환된 알킬기일 수 있다. 이때, 상기 알킬기의 탄소수는 1 내지 5일 수 있다. 그 이상 탄소수가 증가하게 되면 저항이 증가할 수 있다. 상기 알킬기는 선형 또는 분지형일 수 있다.

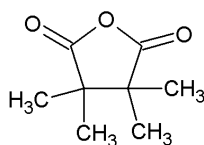
[0025] 상기 할로젠기는 F, Cl, Br 또는 I일 수 있다.

[0026] 상기 치환된 알킬기는 알킬기의 적어도 하나의 수소가 알킬기, 할로젠기, 방향족기, 아민기, 아미드 또는 니트릴기로 치환된 것일 수 있다. 상기 치환되는 알킬기는 선형, 분지형 또는 환형 알킬기를 의미하고 이때, 탄소수는 1 내지 5이다. ____상기 방향족기는 탄소수 4 내지 6의 방향족기를 의미한다. 방향족기의 예로는 벤젠, 피란(pyran), 하이드로피란(hydropyran), 퓨란(furan), 하이드로퓨란(hydrofuran)일 수 있다. 상기 할로젠기는 F, Cl, Br 또는 I를 의미한다.

[0027] 상기 화학식 1에서, 상기 R_a , R_b , R_c 및 R_d 중 모두 수소인 경우에는 환원분해 반응성이 증가하여 음극 활물질 표면에 피막이 과도하게 쌓여 수명 특성이 저하되어 적절하지 않다.

[0028] 상기 화학식 1에 나타난 것과 같이, $-(O)C-O-CR_aR_b-C(O)-$ 구조를 갖는 5원링인 경우, 즉, O와 C(O) 작용기 사이에 CR_aR_b 기가 존재하는 경우에는, 고온 저장 특성, 특히 고온 스웰링 개선 효과가 매우 우수한 결과를 얻을 수 있다. 만약, $-(O)C-O-C(O)-$ 와 같이, O와 C(O) 작용기가 바로 연결되는 경우, 예를 들어 하기 화학식 6과 같은 경우에는 O와 C(O) 작용기가 연결된 결합이 끊어지기 쉬워, 결과적으로 전지 충방전시 음극 표면에 형성되는 보호막인 SEI막이 과도하게 두껍게 형성되며, 또한 사이클 수명 특성이 현저하게 저하될 수 있다.

[0029] [화학식 6]



[0030]

[0031] 상기 첨가제의 함량은 상기 전해질 전체 중량에 대하여 0.1 중량% 내지 2 중량%일 수 있고, 다른 일 구현예에 따르면, 0.5 중량% 내지 2 중량%일 수 있다. 상기 첨가제의 함량이 상기 범위에 포함되는 경우, 고온 저장 특성을 보다 향상시킬 수 있다.

[0032] 상기 비수성 유기 용매는 전지의 전기화학적 반응에 관여하는 이온들이 이동할 수 있는 매질 역할을 한다.

[0033] 상기 비수성 유기 용매로는 카보네이트계, 에스테르계, 에테르계, 케톤계, 알코올계, 또는 비프로톤성 용매를 사용할 수 있다.

[0034] 상기 카보네이트계 용매로는 디메틸 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. 상기 에스테르계 용매로는 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, n-프로필 아세테이트, 디메틸아세테이트, 메틸프로피오네이트, 에틸프로피오네이트, 프로필프로피오네이트, γ -부티로락톤, 데카놀라이드(decanolide), 발레로락톤, 메발로노락톤(mevalonolactone), 카프로락톤(caprolactone) 등이 사용될 수 있다.

[0035] 상기 에테르계 용매로는 디부틸 에테르, 테트라글라이ม์, 디글라이ม์, 디메톡시에탄, 2-메틸테트라히드로퓨란, 테트라히드로퓨란 등이 사용될 수 있으며, 상기 케톤계 용매로는 시클로헥산은 등이 사용될 수 있다.

[0036] 상기 알코올계 용매로는 에틸알코올, 이소프로필 알코올 등이 사용될 수 있으며, 상기 비프로톤성 용매로는 T-CN(T는 탄소수 2 내지 20의 직쇄상, 분지상, 또는 환 구조의 탄화수소기이며, 이중결합 방향 환 또는 에테르 결합을 포함할 수 있다) 등의 니트릴류, 디메틸포름아미드 등의 아미드류, 1,3-디옥솔란 등의 디옥솔란류, 설폴란(sulfolane)류 등이 사용될 수 있다.

[0037] 상기 비수성 유기 용매는 단독으로 또는 하나 이상 혼합하여 사용할 수 있다. 하나 이상 혼합하여 사용하는 경우의 혼합 비율은 목적하는 전지 성능에 따라 적절하게 조절할 수 있고, 이는 당해 분야에 종사하는 사람들에게는 널리 이해될 수 있다.

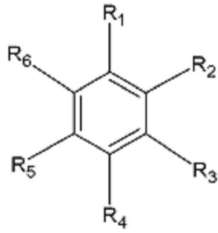
[0038] 또한, 상기 카보네이트계 용매의 경우 환형(cyclic) 카보네이트와 사슬형(chain) 카보네이트를 혼합하여 사용하는 것이 좋다. 이 경우 환형 카보네이트와 사슬형 카보네이트는 1:1 내지 1:9의 부피비로 혼합하여 사용하는 것이 전해액의 성능이 우수하게 나타날 수 있다.

[0039] 상기 비수성 유기용매는 상기 카보네이트계 용매에 방향족 탄화수소계 유기용매를 더 포함할 수도 있다. 이때

상기 카보네이트계 용매와 방향족 탄화수소계 유기용매는 1:1 내지 30:1의 부피비로 혼합될 수 있다.

[0040] 상기 방향족 탄화수소계 유기용매로는 하기 화학식 2의 방향족 탄화수소계 화합물이 사용될 수 있다.

[0041] [화학식 2]



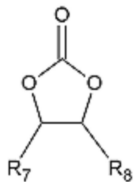
[0042]

[0043] (상기 화학식 2에서, R_1 내지 R_6 는 서로 동일하거나 상이하며 수소, 할로젠, 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 할로알킬기 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것이다.)

[0044] 상기 방향족 탄화수소계 유기용매의 구체적인 예로는 벤젠, 플루오로벤젠, 1,2-디플루오로벤젠, 1,3-디플루오로벤젠, 1,4-디플루오로벤젠, 1,2,3-트리플루오로벤젠, 1,2,4-트리플루오로벤젠, 클로로벤젠, 1,2-디클로로벤젠, 1,3-디클로로벤젠, 1,4-디클로로벤젠, 1,2,3-트리카로로벤젠, 1,2,4-트리카로로벤젠, 아이오도벤젠, 1,2-디아이오도벤젠, 1,3-디아이오도벤젠, 1,4-디아이오도벤젠, 1,2,3-트리아이오도벤젠, 1,2,4-트리아이오도벤젠, 톨루엔, 플루오로톨루엔, 2,3-디플루오로톨루엔, 2,4-디플루오로톨루엔, 2,5-디플루오로톨루엔, 2,3,4-트리플루오로톨루엔, 2,3,5-트리플루오로톨루엔, 클로로톨루엔, 2,3-디클로로톨루엔, 2,4-디클로로톨루엔, 2,5-디클로로톨루엔, 2,3,4-트리카로로톨루엔, 2,3,5-트리카로로톨루엔, 아이오도톨루엔, 2,3-디아이오도톨루엔, 2,4-디아이오도톨루엔, 2,5-디아이오도톨루엔, 2,3,4-트리아이오도톨루엔, 2,3,5-트리아이오도톨루엔, 자일렌, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것이다.

[0045] 상기 리튬 이차 전지용 전해질은 전지 수명을 향상시키기 위하여 하기 화학식 3의 에틸렌 카보네이트계 화합물을 더욱 포함할 수도 있다.

[0046] [화학식 3]



[0047]

[0048] (상기 화학식 3에서, R_7 및 R_8 은 각각 독립적으로 수소, 할로젠기, 시아노기(CN), 니트로기(NO_2) 및 불소화된 탄소수 1 내지 5의 알킬기로 이루어진 군에서 선택되며, 상기 R_7 및 R_8 중 적어도 하나는 할로젠기, 시아노기(CN), 니트로기(NO_2) 및 불소화된 탄소수 1 내지 5의 알킬기로 이루어진 군에서 선택되고, 단 R_7 과 R_8 이 모두 수소는 아니다.)

[0049] 상기 에틸렌 카보네이트계 화합물의 대표적인 예로는 디플루오로 에틸렌카보네이트, 클로로에틸렌 카보네이트, 디클로로에틸렌 카보네이트, 브로모에틸렌 카보네이트, 디브로모에틸렌 카보네이트, 니트로에틸렌 카보네이트, 시아노에틸렌 카보네이트 또는 플루오로에틸렌 카보네이트 등을 들 수 있다. 이러한 수명 향상 첨가제를 더욱 사용하는 경우 그 사용량은 적절하게 조절할 수 있다.

[0050] 상기 리튬염은 유기 용매에 용해되어, 전지 내에서 리튬 이온의 공급원으로 작용하여 기본적인 리튬 이차 전지의 작동을 가능하게 하고, 양극과 음극 사이의 리튬 이온의 이동을 촉진하는 역할을 하는 물질이다. 이러한 리튬염의 대표적인 예로는 LiPF_6 , LiSbF_6 , LiAsF_6 , $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$, $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$, $\text{LiN}(\text{SO}_3\text{C}_2\text{F}_5)_2$, $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$, LiClO_4 , LiAlO_2 , LiAlCl_4 , $\text{LiN}(\text{C}_x\text{F}_{2x+1}\text{SO}_2)(\text{C}_y\text{F}_{2y+1}\text{SO}_2)$ (여기서, x 및 y 는 자연수이며, 예를 들면 1 내지 20의 정수임), LiCl , LiI 및 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ (리튬 비스옥살레이트 보레이트(lithium bis(oxalato) borate: LiBOB)로 이루어진 군에서 선택되는 하나 또는 둘 이상을 지지(supporting) 전해염으로 포함한다. 리튬염의 농도는 0.1M 내지 2.0M 범위 내에서 사용하는 것이 좋다. 리튬염의 농도가 상기 범위에 포함되면, 전해질이 적절한 전도도 및 점도를 가

지므로 우수한 전해질 성능을 나타낼 수 있고, 리튬 이온이 효과적으로 이동할 수 있다.

[0051]

다른 일 구현예는 상기 전해질, 양극 및 음극을 포함하는 리튬 이차 전지를 제공한다.

[0052]

상기 양극은 전류 집전체 및 이 전류 집전체에 형성되고, 양극 활물질을 포함하는 양극 활물질 층을 포함한다.

[0053]

상기 양극 활물질 층에서, 양극 활물질로는 리튬의 가역적인 인터칼레이션 및 디인터칼레이션이 가능한 화합물 (리튬에이티드 인터칼레이션 화합물)을 사용할 수 있으며, 구체적으로는 코발트, 망간, 니켈, 및 이들의 조합으로부터 선택되는 금속과 리튬과의 복합 산화물 중 1종 이상의 것을 사용할 수 있다. 보다 구체적인 예로는 하기 화학식 중 어느 하나로 표현되는 화합물을 사용할 수 있다. $\text{Li}_a\text{A}_{1-b}\text{X}_b\text{D}_2$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$); $\text{Li}_a\text{A}_{1-b}\text{X}_b\text{O}_{2-c}\text{T}_c$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$); $\text{Li}_a\text{E}_{1-b}\text{X}_b\text{O}_{2-c}\text{T}_c$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$); $\text{Li}_a\text{E}_{2-b}\text{X}_b\text{O}_{4-c}\text{T}_c$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{X}_c\text{D}_a$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.5$, $0 < a \leq 2$); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{X}_c\text{O}_{2-a}\text{T}_a$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < a < 2$); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{X}_c\text{O}_{2-a}\text{T}_2$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < a < 2$); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Mn}_b\text{X}_c\text{D}_a$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < a \leq 2$); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Mn}_b\text{X}_c\text{O}_{2-a}\text{T}_a$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < a < 2$); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Mn}_b\text{X}_c\text{O}_{2-a}\text{T}_2$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < a < 2$); $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{E}_c\text{G}_d\text{O}_2$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.9$, $0 \leq c \leq 0.5$, $0.001 \leq d \leq 0.1$); $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{Mn}_d\text{G}_e\text{O}_2$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.9$, $0 \leq c \leq 0.5$, $0 \leq d \leq 0.5$, $0.001 \leq e \leq 0.1$); $\text{Li}_a\text{NiG}_b\text{O}_2$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0.001 \leq b \leq 0.1$); LiCoG_bO_2 ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0.001 \leq b \leq 0.1$); $\text{LiMn}_1\text{G}_b\text{O}_2$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0.001 \leq b \leq 0.1$); $\text{LiMn}_2\text{G}_b\text{O}_4$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0.001 \leq b \leq 0.1$); $\text{LiMn}_{1-g}\text{G}_g\text{PO}_4$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq g \leq 0.5$); QO_2 QS_2 LiQS_2 V_2O_5 LiV_2O_5 LiZrO_2 LiNiVO_4 $\text{Li}_{(3-f)}\text{J}_2(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq f \leq 2$); $\text{Li}_{(3-f)}\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq f \leq 2$); Li_aFePO_4 ($0.90 \leq a \leq 1.8$)

[0054]

상기 화학식에 있어서, A는 Ni, Co, Mn, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고; X는 Al, Ni, Co, Mn, Cr, Fe, Mg, Sr, V, 희토류 원소 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고; D는 O, F, S, P, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고; E는 Co, Mn, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고; T는 F, S, P, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고; G는 Al, Cr, Mn, Fe, Mg, La, Ce, Sr, V, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고; Q는 Ti, Mo, Mn, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고; Z는 Cr, V, Fe, Sc, Y, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되며 J는 V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된다.

[0055]

상기 양극 활물질로 $\text{Li}_a\text{A}_{1-b}\text{X}_b\text{D}_2$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, A는 Co) 또는 $\text{Li}_a\text{A}_{1-b}\text{X}_b\text{O}_{2-c}\text{T}_c$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, A는 Co)을 보다 적절하게 사용할 수 있다. 양극 활물질로 A가 코발트인 코발트계 화합물을 사용하는 경우, 일 구현예에 따른 전해질과 함께 사용시, 고온 저장 특성 향상 효과를 보다 극대화할 수 있다.

[0056]

물론 이 화합물 표면에 코팅층을 갖는 것도 사용할 수 있고, 또는 상기 화합물과 코팅층을 갖는 화합물을 혼합하여 사용할 수도 있다. 이 코팅층은 코팅 원소의 옥사이드, 코팅 원소의 하이드록사이드, 코팅 원소의 옥시하이드록사이드, 코팅 원소의 옥시카보네이트 및 코팅 원소의 하이드록시카보네이트로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 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.

[0057]

상기 양극에서, 상기 양극 활물질의 함량은 양극 활물질 층 전체 중량에 대하여 90 중량% 내지 98 중량%일 수 있다.

[0058]

일 구현예에 있어서, 상기 양극 활물질 층은 바인더 및 도전제를 더욱 포함할 수 있다. 이때, 상기 바인더 및 도전제의 함량은 양극 활물질 층 전체 중량에 대하여 각각 1 중량% 내지 5 중량%일 수 있다.

- [0059] 상기 바인더는 양극 활물질 입자들을 서로 잘 부착시키고, 또한 양극 활물질을 전류 집전체에 잘 부착시키는 역할을 하며, 그 대표적인 예로는 폴리비닐알콜, 카르복시메틸셀룰로즈, 히드록시프로필셀룰로즈, 디아세틸셀룰로즈, 폴리비닐클로라이드, 카르복실화된 폴리비닐클로라이드, 폴리비닐플루오라이드, 에틸렌 옥사이드를 포함하는 폴리머, 폴리비닐피롤리돈, 폴리우레탄, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 스티렌-부타디엔 러버, 아크릴레이티드 스티렌-부타디엔 러버, 에폭시 수지, 나일론 등을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0060] 상기 도전재는 전극에 도전성을 부여하기 위해 사용되는 것으로서, 구성되는 전지에 있어서, 화학변화를 야기하지 않고 전자 전도성 재료이면 어떠한 것도 사용가능하다. 도전재의 예로 천연 흑연, 인조 흑연, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸블랙, 탄소섬유 등의 탄소계 물질; 구리, 니켈, 알루미늄, 은 등의 금속 분말 또는 금속 섬유 등의 금속계 물질; 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 폴리머; 또는 이들의 혼합물을 포함하는 도전성 재료를 들 수 있다.
- [0061] 상기 전류 집전체로는 알루미늄 박, 니켈 박 또는 이들의 조합을 사용할 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0062] 상기 음극은 전류 집전체 및 이 전류 집전체에 형성되고, 음극 활물질을 포함하는 음극 활물질 층을 포함한다.
- [0063] 상기 음극 활물질로는 리튬 이온을 가역적으로 인터칼레이션/디인터칼레이션할 수 있는 물질, 리튬 금속, 리튬 금속의 합금, 리튬에 도프 및 탈도프 가능한 물질 또는 전이 금속 산화물을 사용할 수 있다.
- [0064] 상기 리튬 이온을 가역적으로 인터칼레이션/디인터칼레이션할 수 있는 물질로는, 그 예로 탄소 물질, 즉 리튬 이차 전지에서 일반적으로 사용되는 탄소계 음극 활물질을 들 수 있다. 탄소계 음극 활물질의 대표적인 예로는 결정질 탄소, 비정질 탄소 또는 이들을 함께 사용할 수 있다. 상기 결정질 탄소의 예로는 무정형, 판상, 린편상(flake), 구형 또는 섬유형의 천연 흑연 또는 인조 흑연과 같은 흑연을 들 수 있고, 상기 비정질 탄소의 예로는 소프트 카본(soft carbon) 또는 하드 카본(hard carbon), 메조페이즈 피치 탄화물, 소성된 코크스 등을 들 수 있다.
- [0065] 상기 리튬 금속의 합금으로는 리튬과, Na, K, Rb, Cs, Fr, Be, Mg, Ca, Sr, Si, Sb, Pb, In, Zn, Ba, Ra, Ge, Al 및 Sn으로 이루어진 군에서 선택되는 금속의 합금이 사용될 수 있다.
- [0066] 상기 리튬에 도프 및 탈도프 가능한 물질로는 Si, SiO_x ($0 < x < 2$), Si-Q 합금(상기 Q는 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 13족 원소, 14족 원소, 15족 원소, 16족 원소, 전이금속, 희토류 원소 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 원소이며, Si은 아님), Si-탄소 복합체, Sn, SnO_2 , Sn-R(상기 R은 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 13족 원소, 14족 원소, 15족 원소, 16족 원소, 전이금속, 희토류 원소 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 원소이며, Sn은 아님), Sn-탄소 복합체 등을 들 수 있고, 또한 이들 중 적어도 하나와 SiO_2 를 혼합하여 사용할 수도 있다. 상기 원소 Q 및 R로는 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, Ge, P, As, Sb, Bi, S, Se, Te, Po, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것을 사용할 수 있다.
- [0067] 상기 전이 금속 산화물로는 리튬 티타늄 산화물을 사용할 수 있다.
- [0068] 상기 음극 활물질 층은 음극 활물질과 바인더를 포함하며, 선택적으로 도전재를 더욱 포함할 수 있다.
- [0069] 상기 음극 활물질 층에서 음극 활물질의 함량은 음극 활물질 층 전체 중량에 대하여 95 중량% 내지 99 중량%일 수 있다. 상기 음극 활물질 층에서 바인더의 함량은 음극 활물질 층 전체 중량에 대하여 1 중량% 내지 5 중량%일 수 있다. 또한 도전재를 더욱 포함하는 경우에는 음극 활물질을 90 중량% 내지 98 중량%, 바인더를 1 내지 5 중량%, 도전재를 1 중량% 내지 5 중량% 사용할 수 있다.
- [0070] 상기 바인더는 음극 활물질 입자들을 서로 잘 부착시키고, 또한 음극 활물질을 전류 집전체에 잘 부착시키는 역할을 한다. 상기 바인더로는 비수용성 바인더, 수용성 바인더 또는 이들의 조합을 사용할 수 있다.
- [0071] 상기 비수용성 바인더로는 폴리비닐클로라이드, 카르복실화된 폴리비닐클로라이드, 폴리비닐플루오라이드, 에틸렌 옥사이드를 포함하는 폴리머, 폴리비닐피롤리돈, 폴리우레탄, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리아미드이미드, 폴리이미드 또는 이들의 조합을 들 수 있다.
- [0072] 상기 수용성 바인더로는 스티렌-부타디엔 러버, 아크릴레이티드 스티렌-부타디엔 러버, 폴리비닐알콜, 폴리아크릴산 나트륨, 프로필렌과 탄소수가 2 내지 8의 올레핀 공중합체, (메타)아크릴산과 (메타)아크릴산알킬에스테르

의 공중합체 또는 이들의 조합을 들 수 있다.

[0073] 상기 음극 바인더로 수용성 바인더를 사용하는 경우, 점성을 부여할 수 있는 셀룰로즈 계열 화합물을 증점제로 더욱 포함할 수 있다. 이 셀룰로즈 계열 화합물로는 카르복시메틸 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. 이러한 증점제 사용 함량은 음극 활물질 100 중량부에 대하여 0.1 중량부 내지 3 중량부일 수 있다.

[0074] 상기 도전재는 전극에 도전성을 부여하기 위해 사용되는 것으로서, 구성되는 전지에 있어서, 화학변화를 야기하지 않고 전자 전도성 재료이면 어떠한 것도 사용가능하다. 도전재의 예로 천연 흑연, 인조 흑연, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸블랙, 덴카 블랙, 탄소섬유 등의 탄소계 물질; 구리, 니켈, 알루미늄, 은 등의 금속 분말 또는 금속 섬유 등의 금속계 물질; 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 폴리머; 또는 이들의 혼합물을 포함하는 도전성 재료를 들 수 있다.

[0075] 상기 집전체로는 구리 박, 니켈 박, 스테인레스강 박, 티타늄 박, 니켈 발포체(foam), 구리 발포체, 전도성 금속이 코팅된 폴리머 기재, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것을 사용할 수 있다.

[0076] 상기 양극 활물질 층 및 음극 활물질 층은 음극 활물질, 바인더 및 선택적으로 도전재를 용매 중에서 혼합하여 활물질 조성물을 제조하고, 이 활물질 조성물을 전류 집전체에 도포하여 형성한다. 이와 같은 활물질 층 형성 방법은 당해 분야에 널리 알려진 내용이므로 본 명세서에서 상세한 설명은 생략하기로 한다. 상기 용매로는 N-메틸피롤리돈 등을 사용할 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다. 또한 음극 활물질 층에 수용성 바인더를 사용하는 경우, 음극 활물질 조성물 제조시 사용되는 용매로 물을 사용할 수 있다.

[0077] 또한, 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.

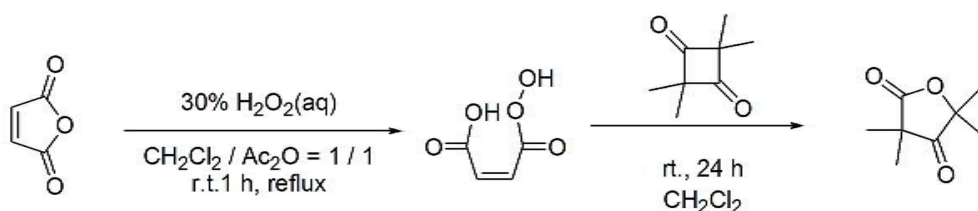
[0078] 도 1에 본 발명의 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지의 분해 사시도를 나타내었다. 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지는 각형인 것을 예로 설명하지만, 본 발명이 이에 제한되는 것은 아니며, 원통형, 파우치형 등 다양한 형태의 전지에 적용될 수 있다.

[0079] 도 1을 참고하면, 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지(100)는 양극(10)과 음극(20) 사이에 세퍼레이터(30)를 개재하여 권취된 전극 조립체(40)와, 상기 전극 조립체(40)가 내장되는 케이스(50)를 포함할 수 있다. 상기 양극(10), 상기 음극(20) 및 상기 세퍼레이터(30)는 전해액(미도시)에 함침되어 있을 수 있다.

[0080] 이하 본 발명의 실시예 및 비교예를 기재한다. 그러한 하기한 실시예는 본 발명의 일 실시예일뿐 본 발명이 하기한 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0081] (제조예 1) 하기 화학식 1a의 제조

[0082] [반응식 1]



[0083]

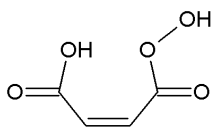
[0084] 이하 실험은 모두 공기 분위기 하에서 진행하였다.

[0085] 디클로로메테인 12.5 mL와 아세트산 무수물 12.5 mL를 환류냉각기가 달린 100 mL 두 구 둥근 플라스크에 첨가하였다. 이 화합물들을 얼음으로 냉각하면서 자석 막대로 저어주었다. 상기 둥근 플라스크에 30 중량% 농도의 과산화수소 수용액(14 mL, 0.11 mmol)을 10분 동안 천천히 첨가하였다. 이어서, 무수 말레산(11 g, 0.11 mol)을 한 번에 첨가하고 1시간 동안 교반하였다.

[0086] 교반 생성물을 가열하여 1시간 동안 환류하여 반응시켰다. 반응이 종결되면 플라스크를 얼음 중탕하여, 하기

화학식 b의 화합물을 얻었다.

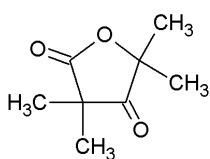
[화학식 b]



얻어진 상기 화학식 b의 화합물이 함유된 용액에 1,3-사이클로부탄디온, 2,2,4,4-테트라메틸(6.0 g, 43 mmol)을 첨가하였다. 첨가 생성물을 상온에서 24시간 동안 교반하여 반응시켰다. 반응이 종결되면 반응 생성물을 10 중량% 농도의 아황산 소듐 수용액, 10 중량% 농도의 수산화소듐 수용액 및 물로 세척하였다.

이후에 세척된 생성물을 황산 소듐으로 건조시킨 후, 얻어진 생성물을 여과하여 여액을 회수하였다. 여액에서, 용매를 전부 제거하고, 얻은 생성물을 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 순수한 화합물인 화학식 1a의 화합물을 회수하였다(1.7 g, 11 mmol, 수율: 26%)

[화학식 1a]



제조된 상기 화학식 1a의 화합물의 ^1H NMR과 ^{13}C NMR 측정 결과는 다음과 같다. 하기 실험 결과에서, ^1H -NMR과 ^{13}C NMR은 Varian NMR system(Varian, Inc., 400 MHz, CDCl_3)를 사용하여 측정하였다. 또한, ^1H NMR 측정 결과를 도 2에 나타내었고, ^{13}C NMR 측정 결과를 도 3에 나타내었다.

^1H NMR(400 MHz, CDCl_3) δ 1.50(s, 6H), 1.33(s, 6H);

^{13}C NMR(400 MHz, CDCl_3) δ 214.98, 176.90, 87.17, 43.42, 24.41, 21.95

* 순환전류(Cyclic Voltammetry: CV) 특성 평가

상기 제조예 1에서 제조된 상기 화학식 1a의 3,3,5,5-테트라메틸테트라하이드로퓨란-2,4-디온 1 중량%를 1.15M LiPF_6 가 용해된 에틸렌 카보네이트, 에틸메틸 카보네이트 및 디메틸 카보네이트의 혼합 용매(2:4:4 부피비)에 첨가하여 첨가제 용액을 제조하였다.

상기 첨가제 용액, 흑연 작동 전극(graphite working electrode) 및 리튬 대극(Li counter electrode)를 사용한 3전극의 순환 전류 전압(스캔 속도: 1mV/sec)을 측정하여, 그 결과를 도 2에 나타내었다.

도 2에서, cycleX는 사이클 X 횟수를 의미한다. 도 2에 나타난 것과 같이, 제조예 1에서 제조된 첨가제를 포함하는 첨가제 용액은 1V 부근에서 분해 피크, 즉 환원 피크가 나타났음을 알 수 있고, 일반적으로 0.5V에서 환원 피크가 나타나는 에틸렌 카보네이트보다 높은 전위에서 반응이 일어나므로, 이 결과는 에틸렌 카보네이트보다 먼저 환원되는 것을 의미한다.

(실시예 1)

1.15M LiPF_6 를 에틸렌 카보네이트, 에틸메틸 카보네이트 및 디메틸 카보네이트의 혼합 용매(2:4:4 부피비)에 첨가하고, 이 혼합물 100 중량%에 상기 화학식 1a의 첨가제 0.5 중량%를 첨가하여 리튬 이차 전지용 전해질을 제조하였다.

(실시예 2)

상기 화학식 1a의 첨가제 함량을 0.25 중량%로 변경한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하여 리튬 이차 전지용 전해질을 제조하였다.

- [0104] (실시예 3)
- [0105] 상기 화학식 1a의 첨가제 함량을 1.0 중량%로 변경한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하여 리튬 이차 전지용 전해질을 제조하였다.
- [0106] (실시예 4)
- [0107] 상기 화학식 1a의 첨가제 함량을 1.5 중량%로 변경한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하여 리튬 이차 전지용 전해질을 제조하였다.
- [0108] (실시예 5)
- [0109] 상기 화학식 1a의 첨가제 함량을 2.0 중량%로 변경한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하여 리튬 이차 전지용 전해질을 제조하였다.
- [0110] (비교예 1)
- [0111] 1.15M LiPF_6 를 에틸렌 카보네이트, 에틸메틸 카보네이트 및 디메틸 카보네이트의 혼합 용매(2:4:4 부피비)에 첨가하여 리튬 이차 전지용 전해질을 제조하였다.
- [0112] (비교예 2)
- [0113] 1.15M LiPF_6 를 에틸렌 카보네이트, 에틸메틸 카보네이트 및 디메틸 카보네이트의 혼합 용매(2:4:4 부피비)에 첨가하고, 이 혼합물 100 중량%에 하기 화학식 5의 첨가제 1.0 중량%를 첨가하여 리튬 이차 전지용 전해질을 제조하였다.
- [0114] [화학식 5]
- O=C1OC(=O)CC1
- [0115]
- [0116] (비교예 3)
- [0117] 1.15M LiPF_6 를 에틸렌 카보네이트, 에틸메틸 카보네이트 및 디메틸 카보네이트의 혼합 용매(2:4:4 부피비)에 첨가하고, 이 혼합물 100 중량%에 하기 화학식 6의 첨가제 1.0 중량%를 첨가하여 리튬 이차 전지용 전해질을 제조하였다.
- [0118] [화학식 6]
- CC1(C)C(C)(C)OC(=O)C1=O
- [0119]
- [0120] (참고예 1)
- [0121] 상기 화학식 1a의 첨가제 함량을 2.5 중량%로 변경한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하여 리튬 이차 전지용 전해질을 제조하였다.
- [0122] (참고예 2)
- [0123] 상기 화학식 1a의 첨가제 함량을 0.25 중량%로 변경한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하여 리튬 이차 전지용 전해질을 제조하였다.
- [0124] * 전지 제조
- [0125] LiCoO_2 양극 활물질 96 중량%, 케첸 블랙 도전재 2 중량% 및 폴리비닐리덴 플루오라이드 2 중량%를 N-메틸피롤리돈 용매 중에서 혼합하여 양극활물질 슬러리를 제조하였다. 상기 양극 활물질 슬러리를 알루미늄박에 코팅, 건조 및 압연하여 양극을 제조하였다.

[0126] 흑연 음극 활물질 96 중량%, 케첸 블랙 도전재 2 중량% 및 폴리비닐리덴 플루오라이드 2 중량%를 N-메틸피롤리돈 용매 중에서 혼합하여 음극활물질 슬러리를 제조하였다. 상기 음극 활물질 슬러리를 구리박에 코팅, 건조 및 압연하여 음극을 제조하였다.

[0127] 제조된 양극, 음극 및 상기 실시예 1 내지 5와, 비교예 1 내지 3 및 참고예 1 및 2에 따라 제조된 전해질을 이용하여, 통상의 방법으로 리튬 이차 전지를 제조하였다. 이때 전해액 주액량은 5.8g을 사용하였다.

[0128] * 두께 증가율

[0129] 제조된 실시예 1, 비교예 1 및 참고예 2의 전해액을 이용한 리튬 이차 전지를 4.4V까지, 0.5C로 SOC(State of Charge) 100%(만충전, 전지를 2.75V에서 4.4V까지 충방전시, 전지 전체 충전 용량을 100%로 하였을 때, 100% 충전 용량이 되도록 충전한 상태)까지 충전한 후, 60℃에서 35일간 보존하였다. 보존 전 전지 두께를 측정하고, 보존 후 전지 두께를 측정하여, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다. 또한, 이 결과로부터 전지 두께 증가율을 계산하여, 그 결과를 하기 표 1에 함께 나타내었다.

표 1

	60℃ 방치 두께(mm)		두께 증가율(%)
	초기	35일 후	
비교예 1	4.90	6.08	24.1
실시예 1	4.89	4.99	2.0
참고예 2	4.89	5.88	20.2

[0131] 상기 표 1에 나타난 것과 같이, 실시예 1의 두께 증가율은 2.0%인 반면, 비교예 1은 24.1%로서, 현저하게 높음을 알 수 있다. 즉, 실시예 1의 고온 저장 특성이 비교예 1에 비하여 매우 향상되었음을 알 수 있다. 아울러, 참고예 2의 두께 증가율은 20.2%로서, 비교예 1과 유사하므로, 상기 화학식 1a의 첨가제를 사용하더라도, 0.5 중량% 미만인 0.25 중량%로 너무 소량을 사용하는 경우 두께 증가 억제 효과가 미미하므로, 고온 저장 특성 개선 효과를 얻기 어려움을 알 수 있다.

[0132] 또한, 제조된 실시예 3과 4, 및 비교예 1의 전해액을 이용한 리튬 이차 전지를 4.45V까지, 0.5C로 SOC(State of Charge)100%(만충전, 전지를 2.75V에서 4.45V까지 충방전시, 전지 전체 충전 용량을 100%로 하였을 때, 100% 충전 용량이 되도록 충전한 상태)까지 충전한 후, 60℃에서 28일간 보존하였다. 보존 전 전지 두께를 측정하고, 보존 후 전지 두께를 측정하여, 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다. 또한, 이 결과로부터 전지 두께 증가율을 계산하여, 그 결과를 하기 표 2에 함께 나타내었다.

표 2

	60℃ 방치 두께(mm)		두께 증가율(%)
	초기	28일 후	
비교예 1	4.95	5.65	14.1
실시예 3	4.96	5.52	11.3
실시예 4	4.94	5.29	7.1

[0134] 상기 표 2에 나타난 것과 같이, 실시예 3의 두께 증가율은 11.3%, 실시예 4는 7.1%인 반면, 비교예 1은 14.1%로서, 현저하게 높음을 알 수 있다. 즉, 실시예 3 및 4의 고온 저장 특성이 비교예 1에 비하여 향상되었고, 특히 실시예 4의 고온 저장 특성 개선 효과가 가장 우수함을 알 수 있다.

[0135] * 임피던스(electrochemical impedance spectroscopy: EIS) 측정

[0136] 제조된 실시예 1 및 비교예 1의 전해액의 전해액을 이용한 리튬 이차 전지를 4.4V까지, 0.5C로 SOC(State of Charge)100%(만충전, 전지를 2.75V에서 4.4V까지 충방전시, 전지 전체 충전 용량을 100%로 하였을 때, 100% 충전 용량이 되도록 충전한 상태)까지 충전한 후, 60℃에서 35일간 보존한 후, 보존 전 및 보존 후 임피던스를 측정하여 그 결과를 도 3 및 도 4에 각각 나타내었다.

[0137] 도 3에 나타난 것과 같이, 고온 저장 전에는 실시예 1과 비교예 1의 임피던스, 즉 전하 이동 저항의 차이가 거의 없으나, 도 4에 나타난 것과 같이, 고온 저장 후에는 실시예 1의 임피던스가 비교예 1보다 현저하게 낮음을

알 수 있다.

[0138] * 고온 사이클 수명 특성 평가

[0139] 상기 실시예 3, 비교예 2 및 3의 전해질을 사용한 전지를 1C 충전/1C 방전 조건으로 충방전을 150회 실시하여, 방전 용량을 측정하였다. 측정된 방전 용량으로 하기 식 1의 용량 유지율을 구하여, 그 결과를 하기 표 3 및 도 5에 나타내었다.

[0140] [식 1]

[0141] n 번째 사이클에서의 용량 유지율(%) = $[n$ 번째 사이클에서 방전용량 / 첫번째 사이클에서 방전용량] X 100

표 3

[0142]

	150회에서 용량유지율(%)
실시예 3	80.9
비교예 2	60.1
비교예 3	21.9

[0143] 상기 표 3 및 도 5에 나타낸 것과 같이, 실시예 3의 전해질을 사용한 리튬 이차 전지의 용량 유지율이 비교예 2 및 3보다 우수함을 알 수 있다. 이 결과로부터, 화학식 1에서, R_a, R_b, R_c 및 R_d가 수소인 화학식 5의 화합물을 포함하거나(비교예 2) 또는 -(O)C-O-C(O)-를 갖는 화학식 6을 포함하는 경우(비교예 3), 용량 유지율이 현저하게 저하되므로, 적절하지 않음을 명확하게 알 수 있다.

[0144] 상기 실시예 5와 참고예 1 및 3의 전해질을 사용한 전지를 1C 충전/1C 방전 조건으로 충방전을 150회 실시하여, 방전 용량을 측정하였다. 측정된 방전 용량으로 상기 식 1의 용량 유지율을 구하여, 그 결과를 하기 표 3 및 도 6에 나타내었다. 또한 비교를 위하여, 상기 실시예 3의 용량 유지율 결과를 하기 표 4 및 도 6에 함께 나타내었다.

표 4

[0145]

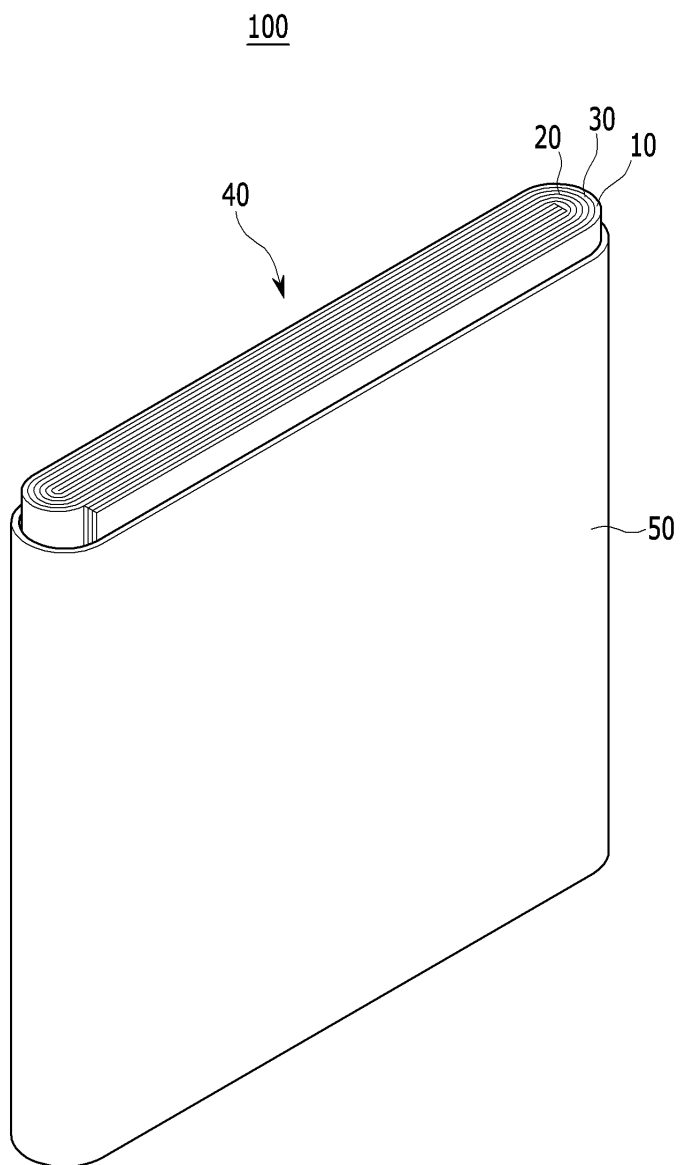
	150회에서 용량유지율(%)
실시예 3	80.9
실시예 5	79.1
참고예 1	67.2

[0146] 상기 표 4 및 도 6에 나타낸 것과 같이, 실시예 3 및 5의 전해질을 사용한 리튬 이차 전지의 용량 유지율이 참고예 1보다 우수함을 알 수 있다. 이 결과로부터, 화학식 1a의 화합물을 2.5 중량%로 과량 사용한 참고예 1의 경우, 용량 유지율이 열화됨을 알 수 있다.

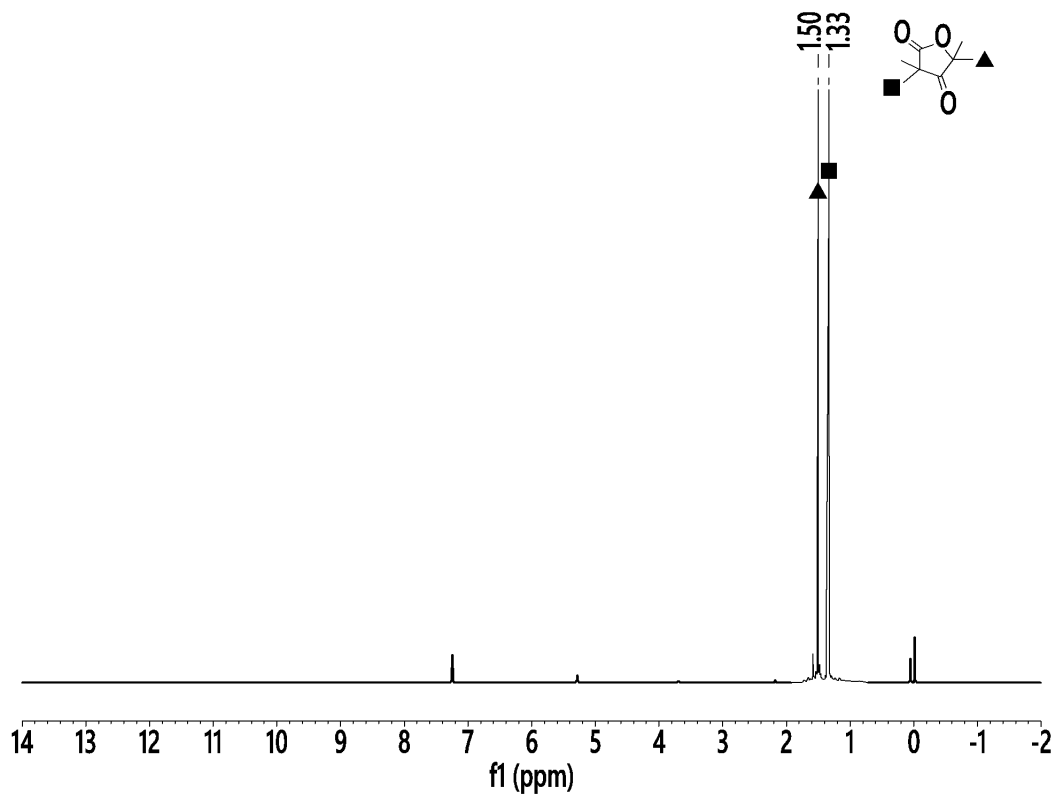
[0147] 본 발명은 상기 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 제조될 수 있으며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다.

도면

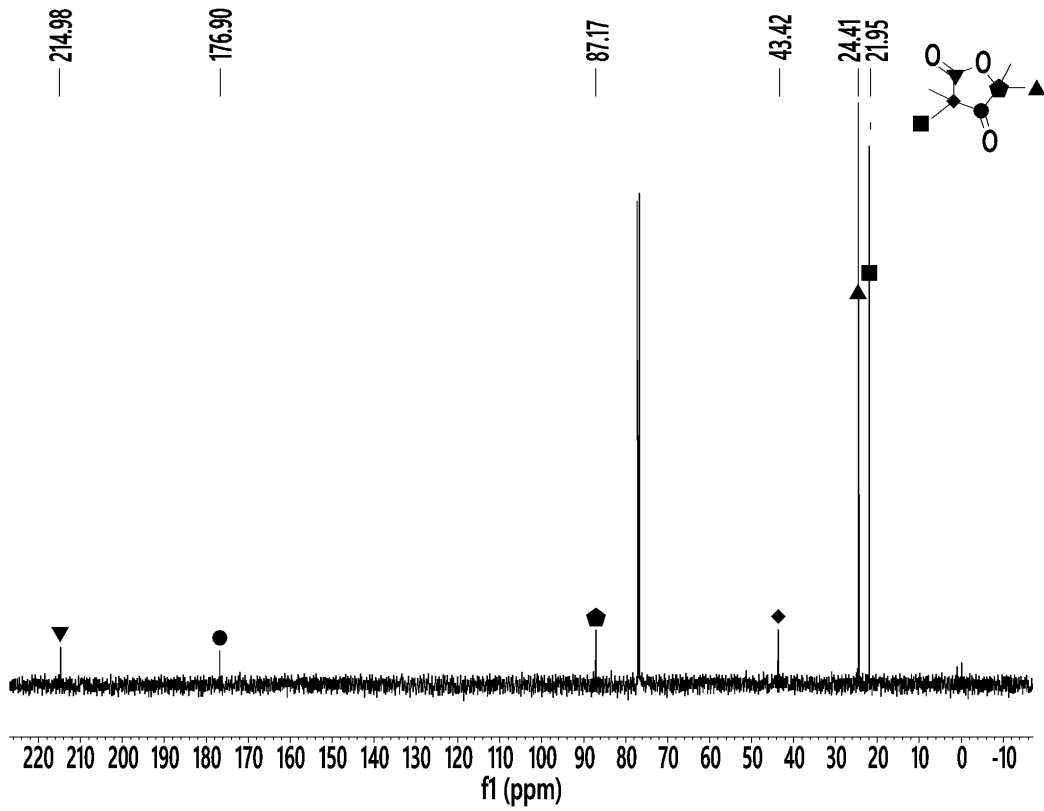
도면1



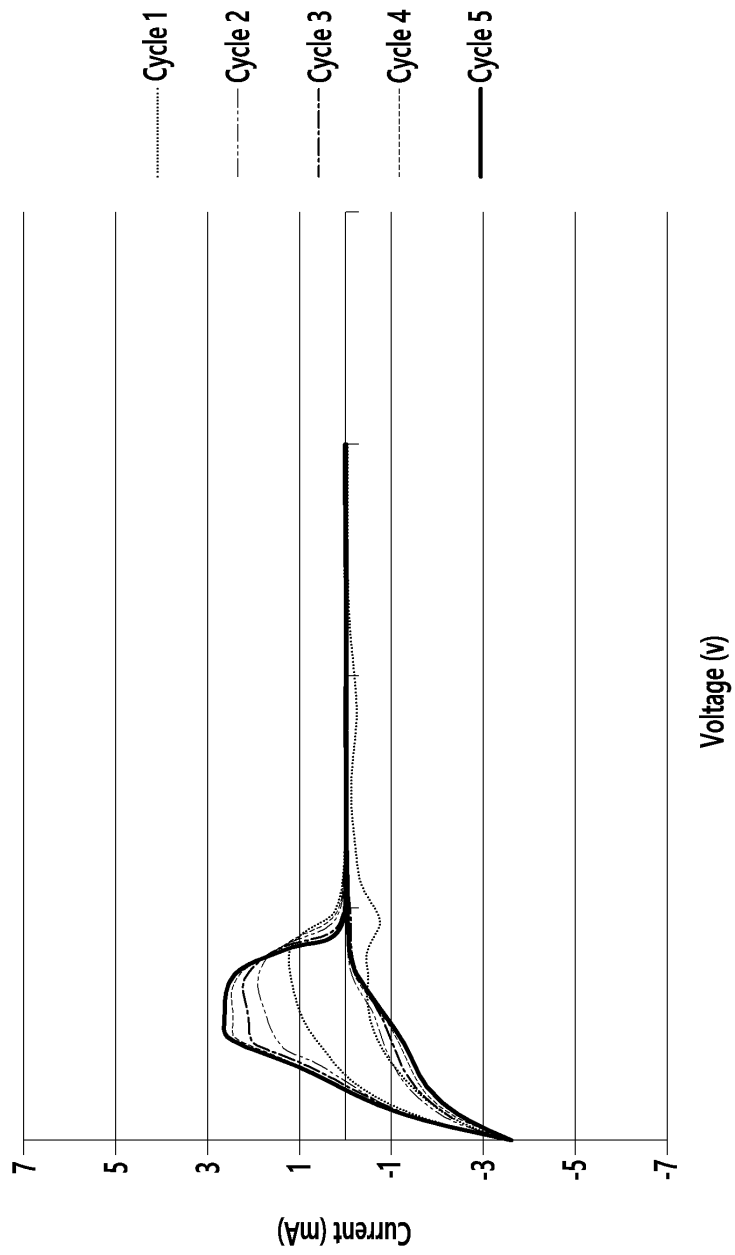
도면2



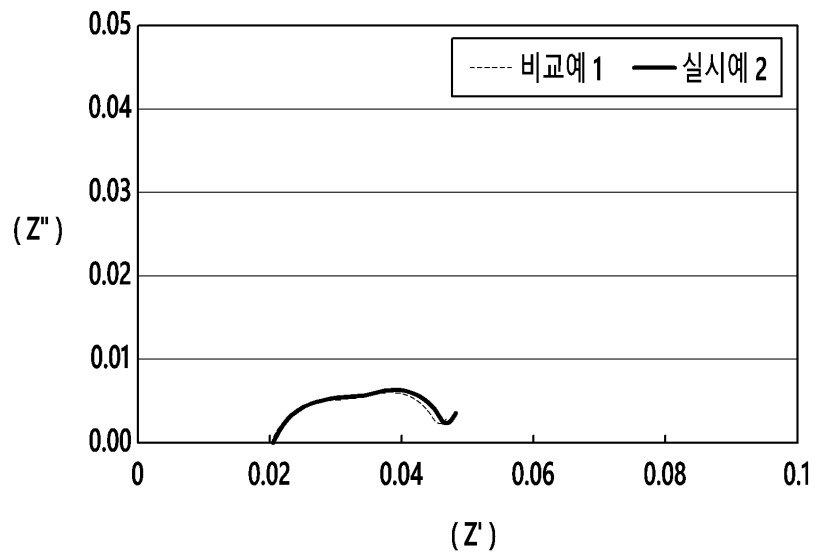
도면3



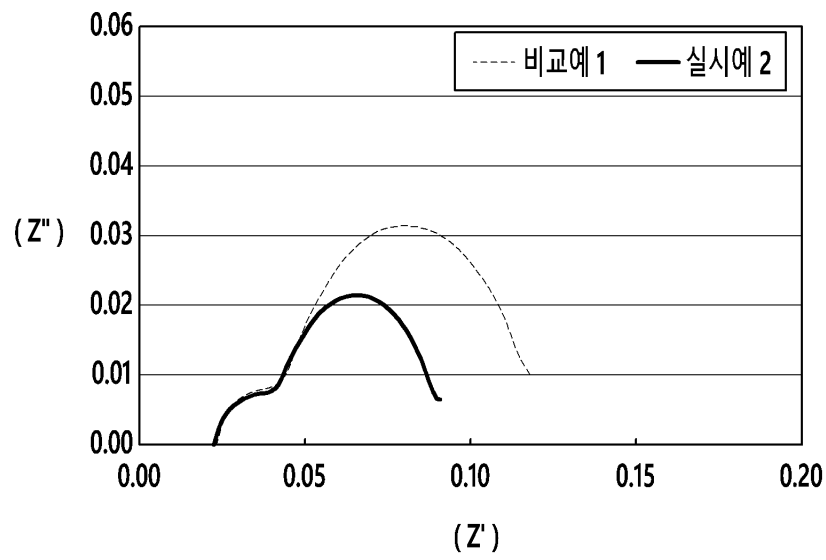
도면4



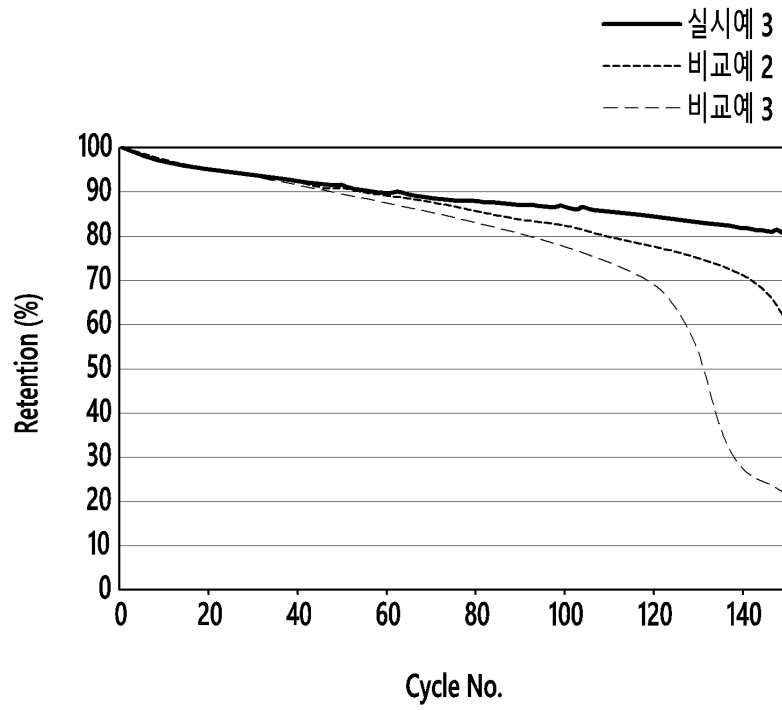
도면5



도면6



도면7



도면8

