(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0110521
(43) 공개일자 2017년10월11일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 10/0567 (2010.01) *H01M 10/0525* (2010.01)
H01M 10/0568 (2010.01) *H01M 10/0569* (2010.01)
(52) CPC특허분류
H01M 10/0567 (2013.01)
H01M 10/0525 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-0034826
(22) 출원일자 2017년03월20일
심사청구일자 없음
(30) 우선권주장
1020160034809 2016년03월23일 대한민국(KR)
1020160049963 2016년04월25일 대한민국(KR)

(71) 출원인
주식회사 엘지화학
서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)
(72) 발명자
유성훈
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원 내
이경미
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원 내
(74) 대리인
특허법인태평양

전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 **비수전해액 첨가제, 이를 포함하는 리튬 이차전지용 비수전해액 및 리튬 이차전지**

(57) 요 약

본 발명은 비수전해액 첨가제, 이를 포함하는 리튬 이차전지용 비수전해액 및 리튬 이차전지에 관한 것으로, 구체적으로 니트릴기와 프로파질기를 가지는 비수전해액 첨가제와, 이를 포함함으로써, 고온 용량 특성 및 사이클 수명 특성을 향상시킬 수 있는 리튬 이차전지용 비수전해액 및 리튬 이차전지에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류
H01M 10/0568 (2013.01)
H01M 10/0569 (2013.01)
H01M 2300/0025 (2013.01)
Y02E 60/122 (2013.01)

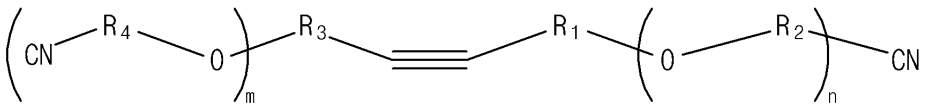
명 세 서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 I 및 화학식 II로 표시되는 화합물들로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나 이상의 화합물을 포함하는 비수전해액 첨가제:

[화학식 1]



상기 화학식 I 에서,

R_1은 적어도 하나의 니트릴기로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 5의 선형 또는 비선형 알킬렌기, 또는 적어도 하나의 니트릴기로 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 8의 방향족기이고,

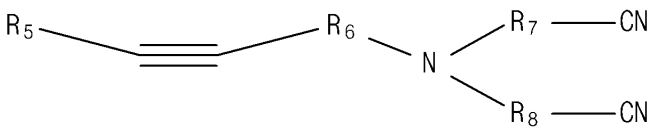
R_2는 적어도 하나의 니트릴기로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 5의 선형 또는 비선형 알킬렌기, 적어도 하나의 니트릴기로 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 8의 방향족기, 적어도 하나의 니트릴기로 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 8의 헤테로 방향족기, 탄소수 2 내지 5의 선형 또는 비선형 알케닐기, 또는 -C(O)-R_9-이고, R_9는 적어도 하나의 니트릴기로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 3의 선형 또는 비선형 알킬렌기이고,

R_3는 m=0인 경우에는 수소 또는 적어도 하나의 니트릴기로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 5의 선형 또는 비선형 알킬기이며, m=1인 경우에는 탄소수 1 내지 5의 선형 또는 비선형 알킬렌기이고,

R_4는 탄소수 1 내지 3의 알킬렌기 또는 -R_{10}-C(O)-이고, R_{10}은 탄소수 1 내지 3의 알킬렌기이고,

n 및 m은 각각 독립적으로 0 또는 1의 정수이다.

[화학식 II]



상기 화학식 II에서,

R_5는 수소 또는 적어도 하나의 니트릴기로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 5의 선형 또는 비선형 알킬기이고,

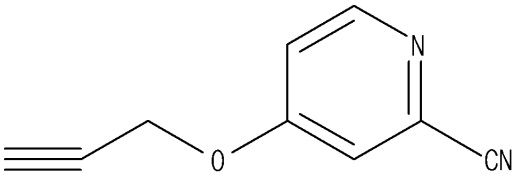
R_6 내지 R_8은 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 5의 선형 또는 비선형 알킬렌기이다.

청구항 2

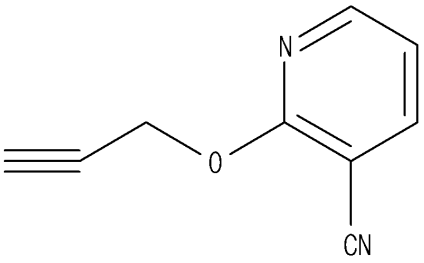
청구항 1에 있어서,

상기 비수전해액 첨가제는 하기 화학식 I-1 내지 화학식 I-39로 표시되는 화합물들로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나 이상의 화합물을 포함하는 것인 비수전해액 첨가제:

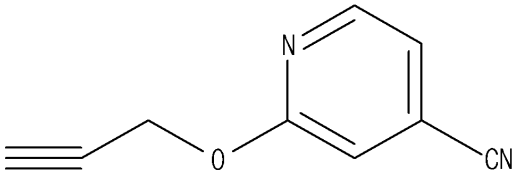
(화학식 I-1)



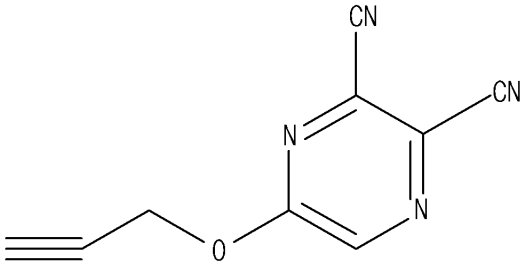
(화학식 I-2)



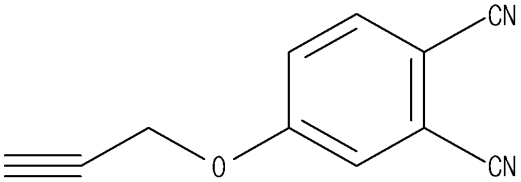
(화학식 I-3)



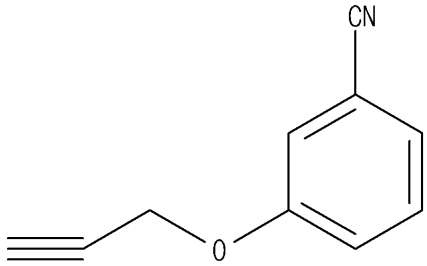
(화학식 I-4)



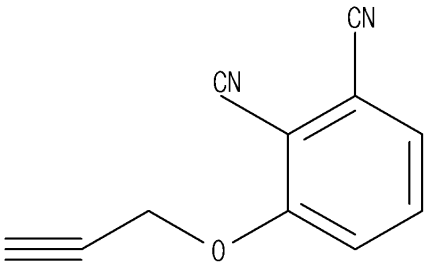
(화학식 I-5)



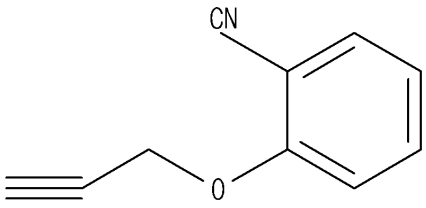
(화학식 I-6)



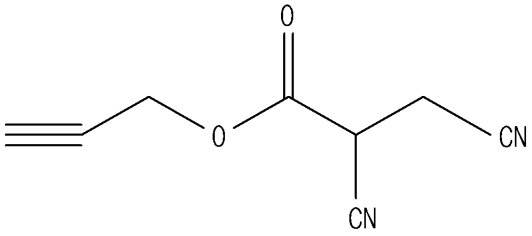
(화학식 I-7)



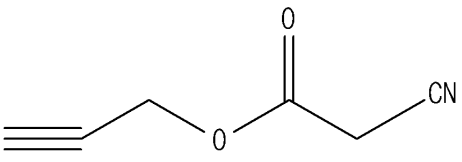
(화학식 I-8)



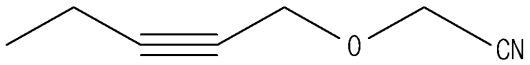
(화학식 I-9)



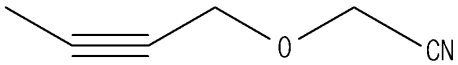
(화학식 I-10)



(화학식 I-11)



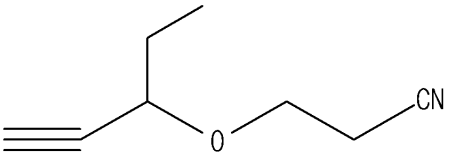
(화학식 I-12)



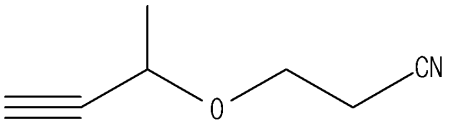
(화학식 I-13)



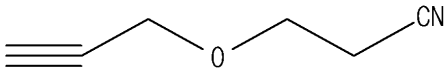
(화학식 I-14)



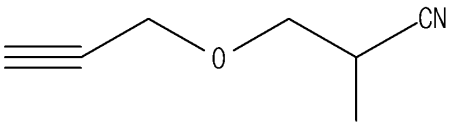
(화학식 I-15)



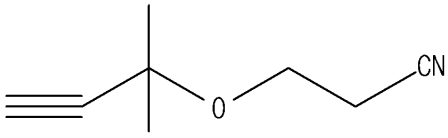
(화학식 I-16)



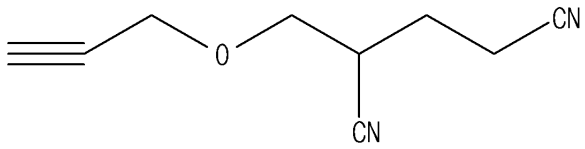
(화학식 I-17)



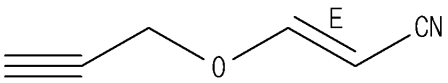
(화학식 I-18)



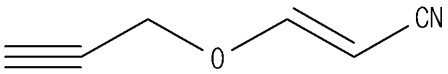
(화학식 I-19)



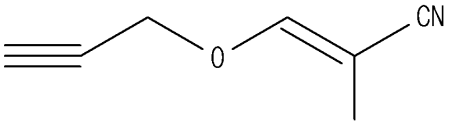
(화학식 I-20)



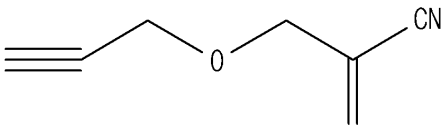
(화학식 I-21)



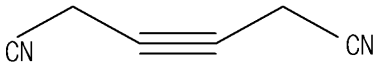
(화학식 I-22)



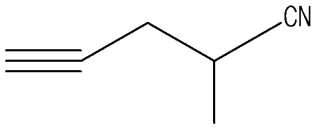
(화학식 I-23)



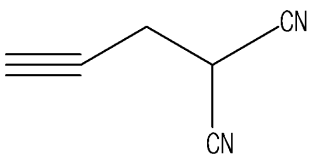
(화학식 I-24)



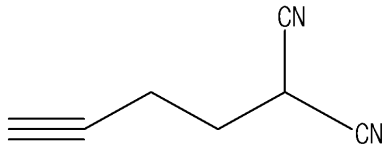
(화학식 I-25)



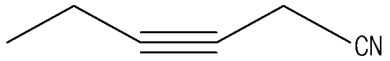
(화학식 I-26)



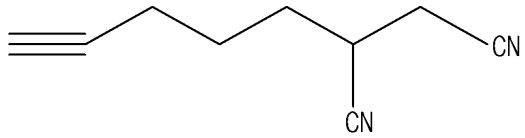
(화학식 I-27)



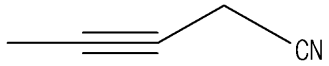
(화학식 I-28)



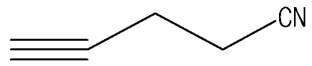
(화학식 I-29)



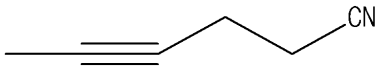
(화학식 I-30)



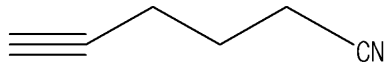
(화학식 I-31)



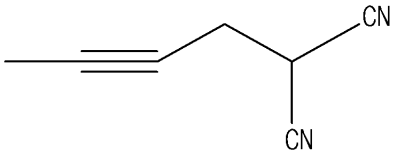
(화학식 I-32)



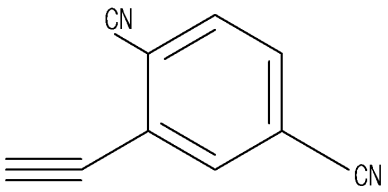
(화학식 I-33)



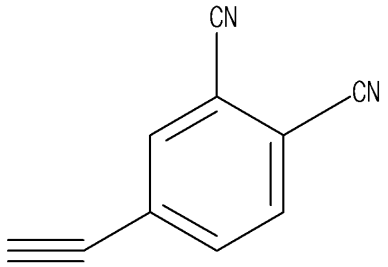
(화학식 I-34)



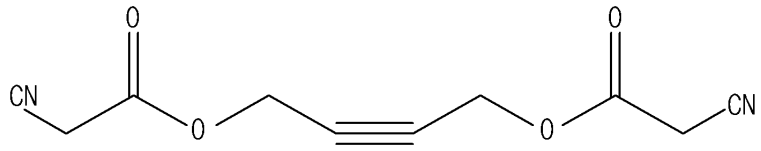
(화학식 I-35)



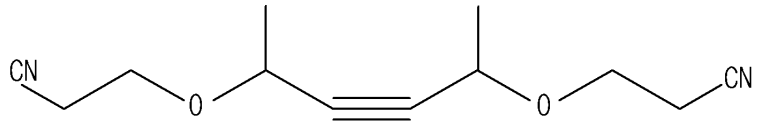
(화학식 I-36)



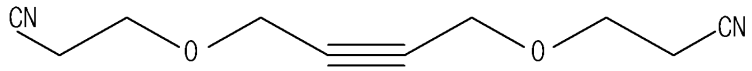
(화학식 I-37)



(화학식 I-38)



(화학식 I-39)

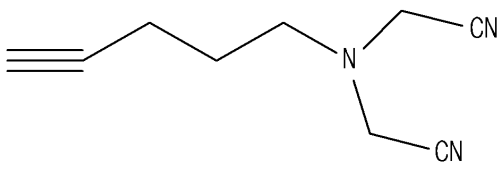


청구항 3

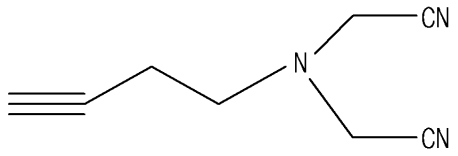
청구항 1에 있어서,

상기 비수전해액 첨가제는 하기 화학식 II-1 내지 II-4로 표시되는 화합물들로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나 이상의 화합물을 포함하는 것인 비수전해액 첨가제:

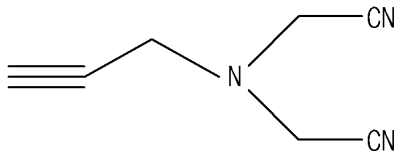
(화학식 II-1)



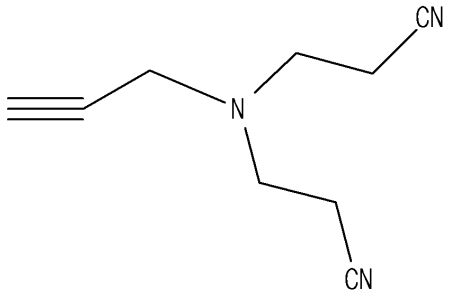
(화학식 II-2)



(화학식 II-3)



(화학식 II-4)

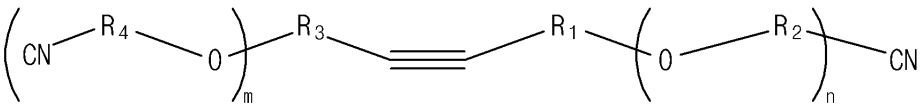


청구항 4

이온화 가능한 리튬염; 유기용매; 및 비수전해액 첨가제를 포함하는 리튬 이차전지용 비수전해액으로서,

상기 비수전해액 첨가제는 하기 화학식 I 및 화학식 II로 표시되는 화합물들로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나 이상의 화합물을 포함하는 것인 리튬 이차전지용 비수전해액:

[화학식 I]



상기 화학식 I 에서,

R_1은 적어도 하나의 니트릴기로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 5의 선형 또는 비선형 알킬렌기, 또는 적어도 하나의 니트릴기로 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 8의 방향족기이고,

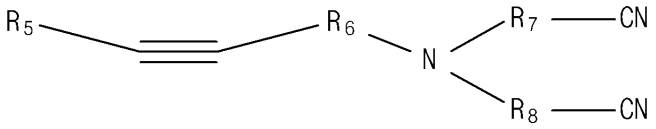
R_2는 적어도 하나의 니트릴기로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 5의 선형 또는 비선형 알킬렌기, 적어도 하나의 니트릴기로 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 8의 방향족기, 적어도 하나의 니트릴기로 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 8의 헤테로 방향족기, 탄소수 2 내지 5의 선형 또는 비선형 알케닐기, 또는 -C(O)-R_9-이고, R_9는 적어도 하나의 니트릴기로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 3의 선형 또는 비선형 알킬렌기이고,

R_3는 m=0인 경우에는 수소 또는 적어도 하나의 니트릴기로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 5의 선형 또는 비선형 알킬기이며, m=1인 경우에는 탄소수 1 내지 5의 선형 또는 비선형 알킬렌기이고,

R_4는 탄소수 1 내지 3의 알킬렌기 또는 $-R_{10}-C(O)-$이고, R_{10}은 탄소수 1 내지 3의 알킬렌기이고,

n 및 m은 각각 독립적으로 0 또는 1의 정수이다.

[화학식 II]



상기 화학식 II에서,

R_5는 수소 또는 적어도 하나의 니트릴기로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 5의 선형 또는 비선형 알킬기이고,

R_6 내지 R_8은 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 5의 선형 또는 비선형 알킬렌기이다.

청구항 5

청구항 4에 있어서,

상기 비수전해액 첨가제는 비수전해액 전체 함량을 기준으로 0.5 중량% 내지 5 중량%로 포함되는 것인 리튬 이차전지용 비수전해액.

청구항 6

청구항 5에 있어서,

상기 비수전해액 첨가제는 비수전해액 전체 함량을 기준으로 1 중량% 내지 5 중량%로 포함되는 것인 리튬 이차전지용 비수전해액.

청구항 7

청구항 4에 있어서,

상기 리튬염은 양이온으로 Li^+를 포함하고,

음이온으로 F^-, Cl^-, Br^-, I^-, NO_3^-, $N(CN)_2^-$, BF_4^-, ClO_4^-, AlO_4^-, $AlCl_4^-$, PF_6^-, SbF_6^-, AsF_6^-, $BF_2C_2O_4^-$, $BC_4O_8^-$, $(CF_3)_2PF_4^-$, $(CF_3)_3PF_3^-$, $(CF_3)_4PF_2^-$, $(CF_3)_5PF^-$, $(CF_3)_6P^-$, $CF_3SO_3^-$, $C_4F_9SO_3^-$, $CF_3CF_2SO_3^-$, $(CF_3SO_2)_2N^-$, $(F_2SO_2)_2N^-$, $CF_3CF_2(CF_3)_2CO^-$, $(CF_3SO_2)_2CH^-$, $CF_3(CF_2)_7SO_3^-$, $CF_3CO_2^-$, $CH_3CO_2^-$, SCN^- 및 $(CF_3CF_2SO_2)_2N^-$로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나를 포함하는 것인 리튬 이차전지용 비수전해액.

청구항 8

청구항 4에 있어서,

상기 유기용매는 에테르, 에스테르, 아미드, 선형 카보네이트 및 환형 카보네이트로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나 이상의 혼합물을 포함하는 것인 리튬 이차전지용 비수전해액.

청구항 9

음극, 양극, 상기 음극 및 양극 사이에 개재된 분리막, 및 비수 전해액을 구비하는 리튬 이차전지에 있어서,

상기 비수 전해액은 청구항 4 내지 청구항 8 중 어느 한 항의 리튬 이차전지용 비수 전해액을 포함하는 것인 리튬 이차전지.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 비수전해액 첨가제, 이를 포함하는 리튬 이차전지용 비수전해액 및 리튬 이차전지에 관한 것으로, 고온 저장 시 용량 특성 및 사이클 수명 특성을 향상시킬 수 있는 비수전해액 첨가제, 이를 포함하는 리튬 이차전지용 비수전해액 및 리튬 이차전지에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 정보 통신 산업의 발전에 따라 전자 기기가 소형화, 경량화, 박형화 및 휴대화됨에 따라, 이러한 전자 기기의 전원으로 사용되는 전지의 고에너지 밀도화에 대한 요구가 높아지고 있다.

[0003] 리튬 전지, 구체적으로 리튬 이온 전지(lithium ion battery: LIB)는 이러한 요구를 가장 잘 충족시킬 수 있는 전지로서, 에너지 밀도가 높고 설계가 용이하여 많은 휴대용 기기의 전원으로 채택되어 왔다.

[0004] 최근 리튬 이차전지의 사용 범위가 종래 소형 전자 기기에서 대형 전자 기기, 자동차, 스마트 그리드 등으로 확대되면서 상온에서뿐만 아니라 고온이나 저온 환경 등 보다 가혹한 외부 환경에서도 우수한 성능을 유지할 수 있는 리튬 이차전지가 요구되고 있다.

[0005] 상기 리튬 이온 이차전지는 리튬이온을 흡장 및 방출할 수 있는 탄소재 음극과, 리튬 함유 전이금속 산화물로 이루어진 양극 및 비수전해액으로 구성되며, 첫번째 충전에 의해 양극 활물질로부터 나온 리튬 이온이 음극활물질, 예컨대 카본 입자 내에 삽입되고 방전시 다시 탈리되는 등 양 전극을 왕복하면서 에너지를 전달하는 역할을 하기 때문에 충방전이 가능하게 된다.

[0006] 그러나 충방전이 진행됨에 따라 양극활물질이 구조적으로 붕괴되면서 양극의 성능저하가 발생한다. 또한, 양극 구조 붕괴시 양극 표면으로부터 용출된 금속이온이 음극에 전착(electro-deposition)하면서 음극을 열화 시키게 된다. 이러한 전지 성능 열화 현상은 양극의 전위가 높아지거나, 전지의 고온 노출 시 더욱 가속화되는 경향을 보인다.

[0007] 이에, 이러한 문제를 해결할 수 있는 새로운 구성의 양극, 또는 전해액 등의 개발이 필요한 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0008] (특허문헌 0001) 한국 특허등록공보 제10-1278692호

(특허문헌 0002) 한국 특허공개번호 제10-2014-0127741호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 상기와 같은 문제점을 해결하기 위하여, 본 발명의 제1 기술적 과제는 양극으로부터 용출된 금속 이온에 대한 흡착 효과가 우수한 비수전해액 첨가제를 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0010] 또한, 본 발명의 제2 기술적 과제는 상기 비수전해액 첨가제를 포함하는 리튬 이차전지용 비수전해액을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0011] 또한, 본 발명의 제3 기술적 과제는 상기 리튬 이차전지용 비수전해액을 포함함으로써 제반 성능이 향상된 리튬

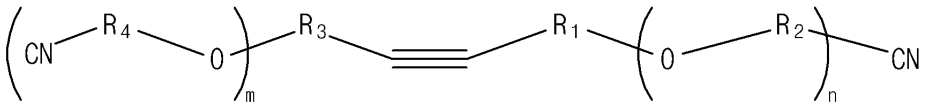
이차전지를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0012] 상기의 목적을 달성하기 위하여, 본 발명의 일실시예에서는

[0013] 하기 화학식 I 및 화학식 II로 표시되는 화합물들로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나 이상의 화합물을 포함하는 비수전해액 첨가제를 제공한다:

[0014] [화학식 1]



[0015]

[0016] 상기 화학식 I 에서,

[0017] R_1은 적어도 하나의 니트릴기로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 5의 선형 또는 비선형 알킬렌기, 또는 적어도 하나의 니트릴기로 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 8의 방향족기이고,

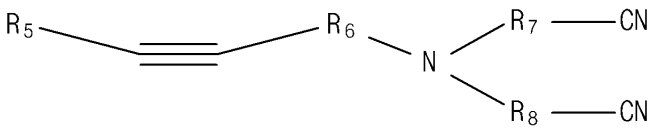
[0018] R_2는 적어도 하나의 니트릴기로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 5의 선형 또는 비선형 알킬렌기, 적어도 하나의 니트릴기로 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 8의 방향족기, 적어도 하나의 니트릴기로 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 8의 헤테로 방향족기, 탄소수 2 내지 5의 선형 또는 비선형 알케닐기, 또는 -C(O)-R_9-이고, R_9는 적어도 하나의 니트릴기로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 3의 선형 또는 비선형 알킬렌기이고,

[0019] R_3는 m=0인 경우에는 수소 또는 적어도 하나의 니트릴기로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 5의 선형 또는 비선형 알킬기이며, m=1인 경우에는 탄소수 1 내지 5의 선형 또는 비선형 알킬렌기이고,

[0020] R_4는 탄소수 1 내지 3의 알킬렌기 또는 -R_{10}-C(O)-이고, R_{10}은 탄소수 1 내지 3의 알킬렌기이고,

[0021] n 및 m은 각각 독립적으로 0 또는 1의 정수이다.

[0023] [화학식 II]



[0024]

[0025] 상기 화학식 II에서,

[0026] R_5는 수소 또는 적어도 하나의 니트릴기로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 5의 선형 또는 비선형 알킬기이고,

[0027] R_6 내지 R_8은 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 5의 선형 또는 비선형 알킬렌기이다.

[0029] 또한, 본 발명의 일 실시예에서는

[0030] 이온화 가능한 리튬염; 유기용매; 및 상기 본 발명의 비수전해액 첨가제를 포함하는 리튬 이차전지용 비수전해액을 제공한다.

[0031] 상기 비수전해액 첨가제는 비수전해액 전체 함량을 기준으로 0.5 중량% 내지 5 중량%, 구체적으로 1 중량% 내지 5 중량%로 포함될 수 있다.

[0033] 또한, 본 발명의 일 실시예에서는

[0034] 음극, 양극, 상기 음극 및 양극 사이에 개재된 분리막, 및 본 발명의 비수 전해액을 구비한 리튬 이차전지를 제공한다.

발명의 효과

[0035] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 충방전시 양극으로부터 용출된 금속 이온 및 제조 공정 시 혼입된 금속 이물들과 착물을 형성할 수 있는 비수전해액 첨가제를 포함함으로써, 금속 이온이 음극 표면에 전착하는 것을 억제하고, 음극 및 양극 표면 상에 보다 안정적인 이온전도성 (ionic conductive) 피막을 형성할 수 있는 비수전해액을 제조할 수 있다. 나아가, 상기 비수전해액을 포함함으로써 고온 저장 시 용량 특성 및 사이클 수명 특성 등의 제반 성능이 향상된 리튬 이차전지를 제조할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0036] 이하, 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.

[0037] 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니 되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다.

[0039] 전기화학소자 중 리튬 이차전지는 전지의 양극에서 특히 표면의 결합이 존재하는 곳이나 활성화 위치에서 전해액의 전기화학적 산화 분해 반응에 의하여 일종의 부동태 막을 형성하게 되는데, 이 부동태 막은 양극활물질로의 리튬이온의 삽입(co-intercalation)에 대한 임피던스를 증가시킨다. 또한, 과충전 또는 고온 저장 시에 양극으로부터 리튬 이온이 과량으로 방출되면서 양극활물질의 구조적 붕괴 내지는 전해액에 의한 화학적 용해 반응이 발생하여 양극 활물질로부터 Co, Mn, Ni 등의 이온이 용출된다. 이러한 반응들은 양극 자체의 성능 저하로 이어짐을 물론이며, 전해액 부반응뿐만 아니라, 음극 구조의 붕괴 등을 야기하여 이차전지의 제반 성능을 저하시킨다.

[0040] 본 발명에서는 구조 내에 금속 이온 흡착 성능을 가지는 적어도 하나 이상의 니트릴기 및 프로파질(propargyl)기를 포함함으로써, 전지 내부에서 금속 이온 발생을 억제할 수 있는 비수전해액 첨가제를 제공하고자 한다.

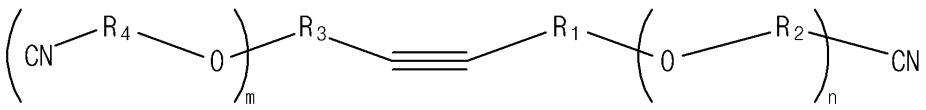
[0041] 또한, 본 발명에서는 상기 비수전해액 첨가제를 포함함으로써, 부반응이 저감된 리튬 이차전지용 비수 전해액을 제공한다.

[0042] 또한, 본 발명에서는 상기 리튬 이차전지용 비수 전해액을 포함함으로써, 고온 저장 시 용량 특성 및 사이클 수명 특성 등 전지의 제반 성능이 향상된 리튬 이차전지를 제공한다.

[0044] 구체적으로, 본 발명의 일 실시예에서는

[0045] 하기 화학식 I 및 화학식 II로 표시되는 화합물들로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나 이상의 화합물을 포함하는 비수전해액 첨가제를 제공한다.

[0046] [화학식 1]



[0047]

[0048] 상기 화학식 I 에서,

[0049] R_1은 적어도 하나의 니트릴기로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 5의 선형 또는 비선형 알킬렌기, 또는 적어도

하나의 니트릴기로 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 8의 방향족기이고,

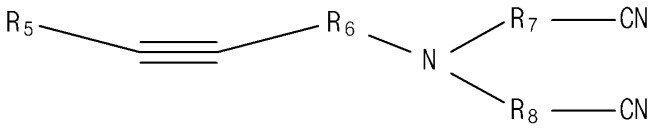
[0050] R_2는 적어도 하나의 니트릴기로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 5의 선형 또는 비선형 알킬렌기, 적어도 하나의 니트릴기로 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 8의 방향족기, 적어도 하나의 니트릴기로 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 8의 헤테로 방향족기, 탄소수 2 내지 5의 선형 또는 비선형 알케닐기, 또는 -C(O)-R_9-이고, R_9는 적어도 하나의 니트릴기로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 3의 선형 또는 비선형 알킬렌기이고,

[0051] R_3는 m=0인 경우에는 수소 또는 적어도 하나의 니트릴기로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 5의 선형 또는 비선형 알킬기이며, m=1인 경우에는 탄소수 1 내지 5의 선형 또는 비선형 알킬렌기이고,

[0052] R_4는 탄소수 1 내지 3의 알킬렌기 또는 -R_{10}-C(O)-이고, R_{10}은 탄소수 1 내지 3의 알킬렌기이고,

[0053] n 및 m은 각각 독립적으로 0 또는 1의 정수이다.

[0055] [화학식 II]



[0056]

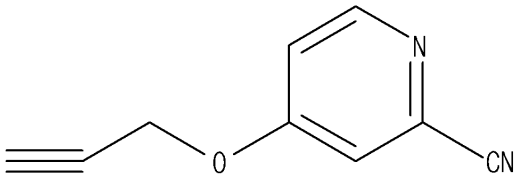
[0057] 상기 화학식 II에서,

[0058] R_5는 수소 또는 적어도 하나의 니트릴기로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 5의 선형 또는 비선형 알킬기이고,

[0059] R_6 내지 R_8은 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 5의 선형 또는 비선형 알킬렌기이다.

[0061] 상기 화학식 I로 표시되는 화합물의 구체적인 예시로는 하기 화학식 I-1 내지 I-39로 표시되는 화합물들로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나 이상의 화합물을 들 수 있다.

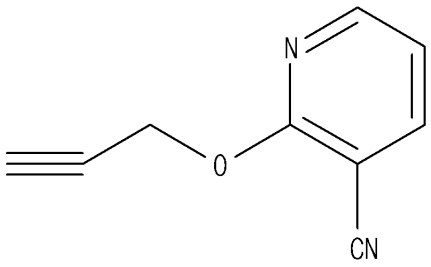
[0062] (화학식 I-1)



CAS No.:1340327-98-1, Mw:158.16

[0063]

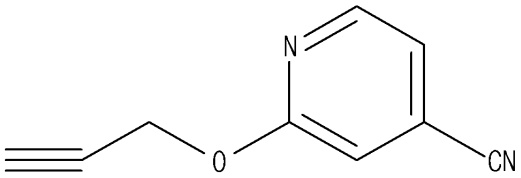
[0065] (화학식 I-2)



CAS No.:1092299-14-3,Mw:158.16

[0066]

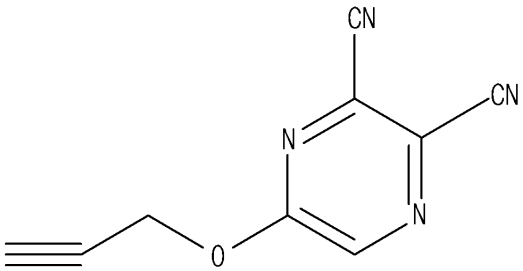
[0068] (화학식 I-3)



CAS No.:1092299-10-9,Mw:158.16

[0069]

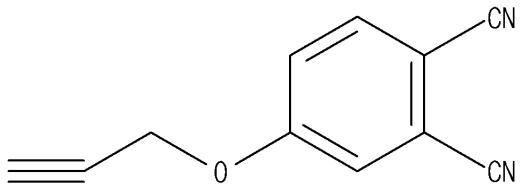
[0071] (화학식 I-4)



CAS No.:77858-71-0,Mw:184.15

[0072]

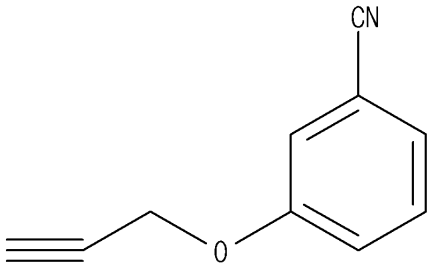
[0074] (화학식 I-5)



CAS No.:119088-71-1,Mw:182.18

[0075]

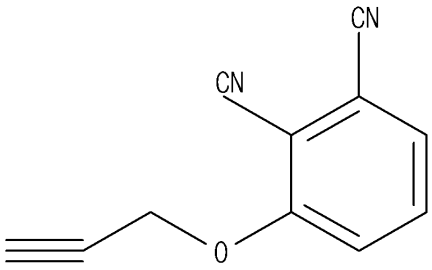
[0077] (화학식 I-6)



CAS No.:237748-26-4,Mw:157.17

[0078]

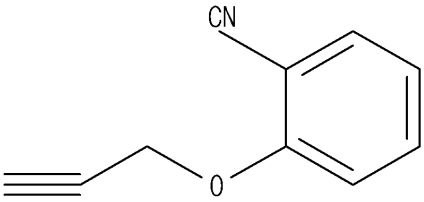
[0080] (화학식 I-7)



CAS No.:181016-27-3,Mw:182.18

[0081]

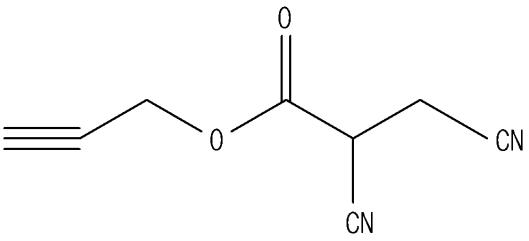
[0083] (화학식 I-8)



CAS No.:65211-56-5,Mw:157.17

[0084]

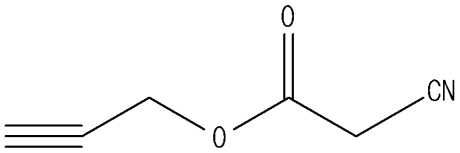
[0086] (화학식 I-9)



CAS No.:477776-32-2,Mw:162.15

[0087]

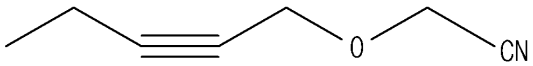
[0089] (화학식 I-10)



CAS No.:30764-61-5,Mw:123.11

[0090]

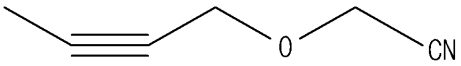
[0092] (화학식 I-11)



CAS No.:130772584-3,Mw:123.15

[0093]

[0095] (화학식 I-12)



CAS No.:1226870-15-0,Mw:109.13

[0096]

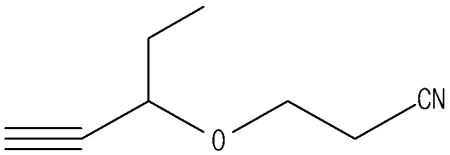
[0098] (화학식 I-13)



CAS No.:1152602-85-1,Mw:123.15

[0099]

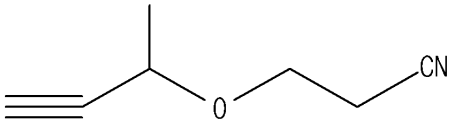
[0101] (화학식 I-14)



CAS No.:875231-41-7,Mw:137.18

[0102]

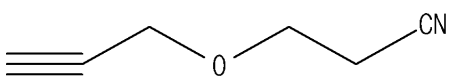
[0104] (화학식 I-15)



CAS No.:874488-13-8,Mw:123.15

[0105]

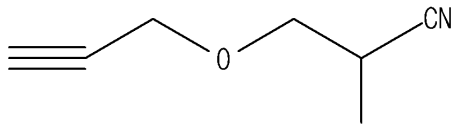
[0107] (화학식 I-16)



CAS No.:1904-22-9,Mw:109.13

[0108]

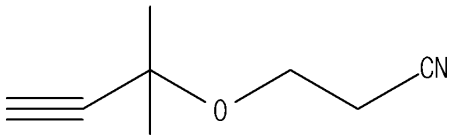
[0110] (화학식 I-17)



CAS No.:135180-11-9,Mw:123.15

[0111]

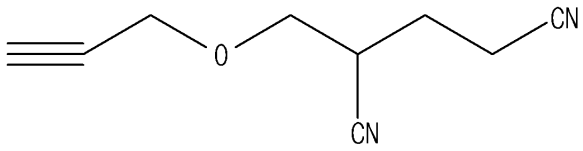
[0113] (화학식 I-18)



CAS No.:15496-08-9,Mw:137.18

[0114]

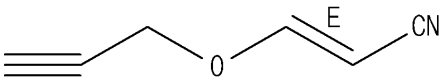
[0116] (화학식 I-19)



CAS No.:135180-12-0,Mw:162.19

[0117]

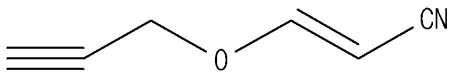
[0119] (화학식 I-20)



CAS No.:552335-84-9,Mw:107.11

[0120]

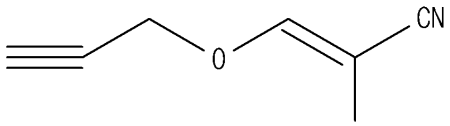
[0122] (화학식 I-21)



CAS No.:30908-62-4,Mw:107.11

[0123]

[0125] (화학식 I-22)

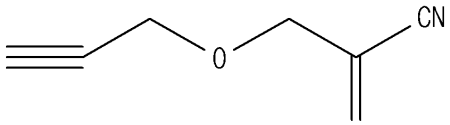


CAS No.:70013-05-7,Mw:121.14

[0126]

[0127]

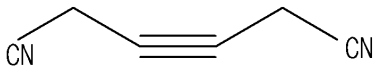
[0128] (화학식 I-23)



CAS No.:60838-53-1,Mw:121.14

[0129]

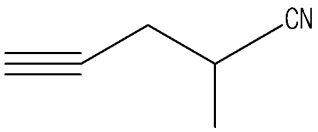
[0131] (화학식 I-24)



CAS No.:1403752-26-0,MW:104.11

[0132]

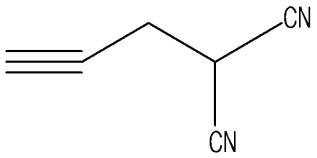
[0134] (화학식 I-25)



CAS No.:1231244-87.3,Mw:93.13

[0135]

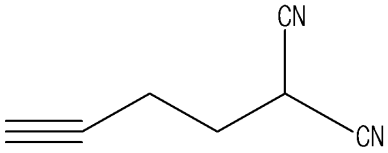
[0137] (화학식 I-26)



CAS No.:130575-28-9,Mw:104.11

[0138]

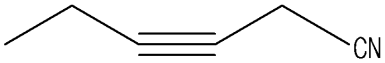
[0140] (화학식 I-27)



CAS No.:106814-29-3,M2:118.14

[0141]

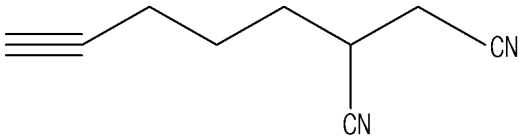
[0143] (화학식 I-28)



CAS No.:93604-63-8,Mw:93.13

[0144]

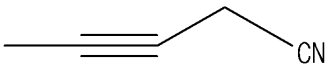
[0146] (화학식 I-29)



CAS No.:78790-62-2,Mw:146.19

[0147]

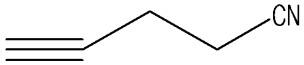
[0149] (화학식 I-30)



CAS No.:19754-82-6,Mw:79.10

[0150]

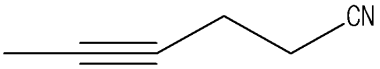
[0152] (화학식 I-31)



CAS No.:15956-07-7,Mw:79.10

[0153]

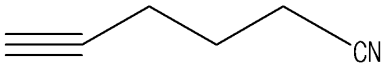
[0155] (화학식 I-32)



CAS No.:18719-29-4,Mw:93.13

[0156]

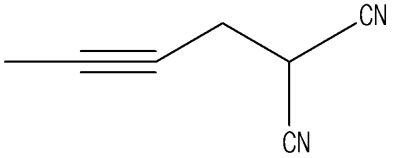
[0158] (화학식 I-33)



CAS No.:14918-21-9,Mw:93.13

[0159]

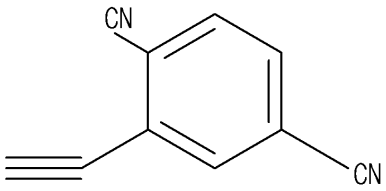
[0161] (화학식 I-34)



CAS No.:6926-20-1.Mw:118.14

[0162]

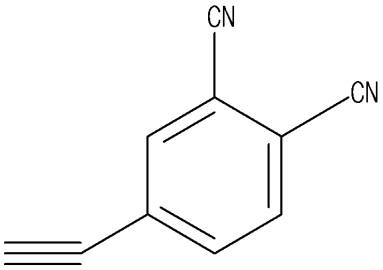
[0164] (화학식 I-35)



CAS No.:1187569-59-0,Mw:152.15

[0165]

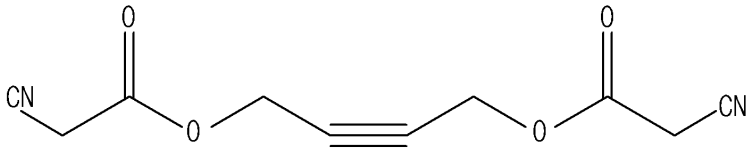
[0167] (화학식 I-36)



CAS No.:99276-98-9,Mw:152.15

[0168]

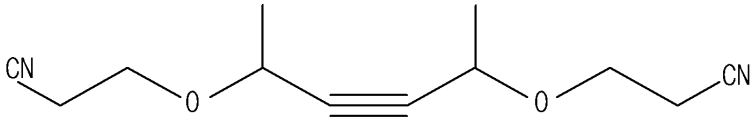
[0170] (화학식 I-37)



CAS No.:1142329-71-2,Mw:220.18

[0171]

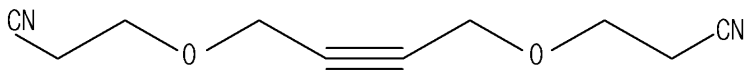
[0173] (화학식 I-38)



CAS No.:6095-08-5,Mw:220.27

[0174]

[0176] (화학식 I-39)

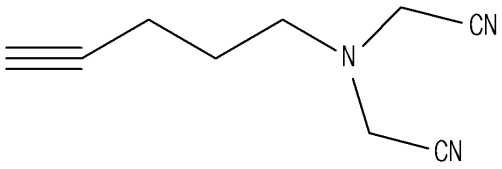


CAS No.:90918-31-3,Mw:192.21

[0177]

[0179] 또한, 상기 화학식 II로 나타내는 화합물은 하기 화학식 II-1 내지 II-4로 표시되는 화합물들로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나 이상의 화합물을 포함할 들 수 있다.

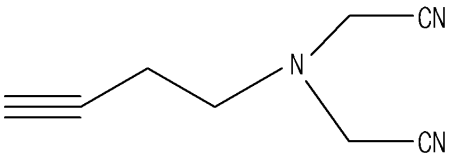
[0180] (화학식 II-1)



CAS No.:1566708-82-4,Mw:161.20

[0181]

[0183] (화학식 II-2)

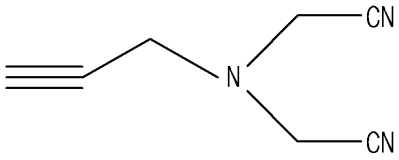


CAS No.:1341985-74-7,Mw:147.18

[0184]

[0185]

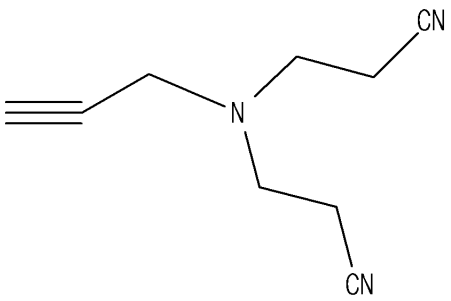
[0186] (화학식 II-3)



CAS No.:1250037-76-3,Mw:133.15

[0187]

[0189] (화학식 II-4)



CAS No.:37056-54-5,Mw:161.20

[0190]

[0192] 상기 화학식 I 또는 II로 표시되는 화합물들에 함유된 높은 쌍극자 모멘트를 가지는 극성의 니트릴기(즉, 시아노기)는 전지의 충방전 반복 과정에서 전해액의 화학적 용해 반응에 의해 양극으로부터 용출되는 Co, Mn, 또는 Ni 등의 금속 이온을 흡착하거나, 원재료나 제조 공정 시 혼입된 금속 이물질들을 흡착하려는 경향이 현저히 높다. 더욱이, 상기 니트릴기는 금속 이온 흡착 외에도 N의 비공유 전자가 염의 음이온을 안정화시켜, 염 분해로 인한 HF 발생을 억제하고, 특히 고온에서 양극 표면과 더욱 강한 결합을 형성하여 착체 구조 또는 리간드를 형성하므로, 양극 표면 상에 안정한 이온전도성 피막을 형성할 수 있다. 따라서, 고온 저장 시에 전이금속의 일부가 용출되어 음극에 석출되는 것을 방지할 뿐만 아니라, 양극 표면에 안전한 피막을 형성하여 전해액과 양극의 여러 가지 부반응 및 가스발생을 억제하고, 이에 따라 전지의 스웰링을 방지하여 고온 저장 시에 잔존 용량 및 회복 용량과 같은 고온 저장 특성을 보다 개선할 수 있다.

[0193] 또한, 상기 화학식 I 또는 II 로 표시되는 화합물들에 함유된 삼중 결합의 프로파질기는 금속 이온 흡착 성능을 가지는 것으로 알려져 있어, 상기 니트릴기와 착물을 형성하지 않는 그 외 금속 이물과 추가로 착물을 형성할 수 있다. 더욱이, 상기 프로파질기는 음극 표면에서 환원되어 음극 표면에 안정한 이온전도성 피막을 형성할 수 있으므로, 고온 저장 시에도 음극으로부터 리튬 이온의 흡장 및 방출을 원활하게 하여 이차전지의 수명 특성을 개선시킬 수 있다.

[0194] 한편, 상기 삼중 결합의 한쪽 말단이 수소, 또는 짧은 치환기들을 포함하는 화합물들에 비하여, 대칭적으로 삼중 결합의 양쪽에 긴 작용기들이 결합된 화학식 I-24, I-37 내지 I-39로 표시되는 화합물들의 경우, 생성되는 중합 피막이 상대적으로 두껍고 저항이 커서 사이클 용량 유지율(%)은 상대적으로 약간 저하되는 반면에, 금속 이물과의 흡착 효과가 보다 우수하여 고온 저장 후 전압은 상대적으로 높게 나타날 수 있다.

[0195] 상술한 바와 같이, 본 발명에서는 니트릴기 및 프로파질기와 같은 두 작용기를 구비한 화학식 I 또는 II 로 표시되는 화합물들 중 적어도 하나 이상의 화합물을 비수전해액 첨가제로 사용함으로써, 충방전시 양극으로부터 용출된 금속 이온 및/또는 제조 공정 시 혼입된 금속 이물들과 착물을 형성하여, 금속 이온이 음극 표면에 전착되는 것을 억제할 수 있고, 전극 표면 상에 보다 안정적인 이온전도성 피막을 형성할 수 있으므로, 고온 저장 시 용량 특성과 사이클 수명 특성 등의 제반 성능이 개선된 이차전지를 제조할 수 있다.

[0197] 또한, 본 발명의 일 실시예에서는

[0198] 이온화 가능한 리튬염; 유기용매; 및

[0199] 상기 비수전해액 첨가제를 포함하는 리튬 이차전지용 비수전해액을 제공한다.

[0201] 상기 비수전해액 첨가제는 비수전해액 전체 중량을 기준으로 약 0.5 중량% 내지 5 중량%, 구체적으로 1 중량% 내지 5 중량%로 포함될 수 있다. 만약, 상기 첨가제의 함량이 0.5 중량% 미만이면 후술한 금속 이온 용출 억제 효과 및 고온 저장 시 용량 특성 향상 효과가 미미할 수 있고, 첨가제의 함량이 5 중량%를 초과하면 잉여의 비수전해액 첨가제의 부반응에 의한 전지의 용량 감소, 전해액의 점도 증가, 이에 다른 저항 증가 및 이온전도도

감소 등으로 인하여 이차전지의 제반 성능 저하가 발생할 수 있다.

[0203] 일 구현예에 있어서, 상기 본 발명의 비수전해액에 포함되는 리튬염은 리튬 이차전지용 전해액에 통상적으로 사용되는 것들이 제한 없이 사용될 수 있으며, 예를 들어 상기 리튬염은 양이온으로 Li^+를 포함하고, 음이온으로는 F^-, Cl^-, Br^-, I^-, NO_3^-, $N(CN)_2^-$, BF_4^-, ClO_4^-, AlO_4^-, $AlCl_4^-$, PF_6^-, SbF_6^-, AsF_6^-, $BF_2C_2O_4^-$, $BC_4O_8^-$, $(CF_3)_2PF_4^-$, $(CF_3)_3PF_3^-$, $(CF_3)_4PF_2^-$, $(CF_3)_5PF^-$, $(CF_3)_6P^-$, $CF_3SO_3^-$, $C_4F_9SO_3^-$, $CF_3CF_2SO_3^-$, $(CF_3SO_2)_2N^-$, $(F_2SO_2)_2N^-$, $CF_3CF_2(CF_3)_2CO^-$, $(CF_3SO_2)_2CH^-$, $CF_3(CF_2)_7SO_3^-$, $CF_3CO_2^-$, $CH_3CO_2^-$, SCN^- 및 $(CF_3CF_2SO_2)_2N^-$로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다. 상기 리튬염은 1종 또는 필요에 따라서 2종 이상을 혼합하여 사용할 수도 있다. 상기 리튬염은 통상적으로 사용 가능한 범위 내에서 적절히 변경할 수 있으나, 최적의 전극 표면의 부식 방지용 피막 형성 효과를 얻기 위하여, 전해액 내에 0.8 M 내지 1.5M의 농도로 포함할 수 있다.

[0205] 또한, 본 발명의 비수전해액에 포함되는 유기용매로는 리튬 이차전지용 전해액에 통상적으로 사용되는 것들을 제한 없이 사용할 수 있으며, 예를 들면 에테르 화합물, 에스테르 화합물, 아미드 화합물, 선형 카보네이트 화합물, 또는 환형 카보네이트 화합물 등을 각각 단독으로 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있다. 그 중에서 대표적으로는 환형 카보네이트 화합물, 선형 카보네이트 화합물, 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다.

[0206] 그 중에서 대표적으로는 환형 카보네이트, 선형 카보네이트, 또는 이들의 혼합물인 카보네이트 화합물을 포함할 수 있다. 상기 환형 카보네이트 화합물의 구체적인 예로는 에틸렌 카보네이트(ethylene carbonate, EC), 프로필렌 카보네이트(propylene carbonate, PC), 1,2-부틸렌 카보네이트, 2,3-부틸렌 카보네이트, 1,2-펜틸렌카보네이트, 2,3-펜틸렌 카보네이트, 비닐렌 카보네이트 및 플루오로에틸렌 카보네이트 (FEC)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물이 있다. 또한, 상기 선형 카보네이트 화합물의 구체적인 예로는 디메틸 카보네이트(dimethyl carbonate, DMC), 디에틸 카보네이트(diethyl carbonate, DEC), 디프로필 카보네이트, 에틸메틸 카보네이트(EMC), 메틸프로필 카보네이트 및 에틸프로필 카보네이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물 등이 대표적으로 사용될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0207] 특히, 상기 카보네이트계 유기용매 중 환형 카보네이트인 에틸렌 카보네이트 및 프로필렌 카보네이트는 고점도의 유기용매로서 유전율이 높아 전해질 내의 리튬염을 잘 해리시키므로 바람직하게 사용될 수 있으며, 이러한 환형 카보네이트에 디메틸 카보네이트 및 디에틸 카보네이트와 같은 저점도, 저유전율 선형 카보네이트를 적당한 비율로 혼합하여 사용하면 높은 전기 전도율을 갖는 전해액을 만들 수 있어 더욱 바람직하게 사용될 수 있다.

[0208] 또한, 상기 유기용매 중 에테르로는 디메틸에테르, 디에틸에테르, 디프로필 에테르, 메틸에틸에테르, 메틸프로필 에테르 및 에틸프로필 에테르로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0209] 그리고 상기 유기용매 중 에스테르로는 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, 프로필 아세테이트, 메틸 프로피오네이트, 에틸 프로피오네이트, 프로필 프로피오네이트, 부틸 프로피오네이트와 같은 선형 에스테르; 및 γ-부티로락톤, γ-발레로락톤, γ-카프로락톤, σ-발레로락톤, 또는 ε-카프로락톤과 같은 환형 에스테르로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0211] 본 발명의 비수전해액은 필요에 따라서 SEI막 형성용 첨가제를 더 포함할 수 있다. 본 발명에서 사용 가능한 SEI막 형성용 첨가제로는 비닐렌 카보네이트, 비닐에틸렌카보네이트, 플루오로에틸렌 카보네이트, 비닐에틸렌 카보네이트, 환형 설파이트, 포화 설톤, 불포화 설톤, 비환형 설폰 등을 각각 단독으로 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있다.

[0212] 이때, 상기 환형 설파이트로는 에틸렌 설파이트, 메틸 에틸렌 설파이트, 에틸 에틸렌 설파이트, 4,5-디메틸 에틸렌 설파이트, 4,5-디에틸 에틸렌 설파이트, 프로필렌 설파이트, 4,5-디메틸 프로필렌 설파이트, 4,5-디에틸

프로필렌설파이트, 4,6-디메틸 프로필렌 설파이트, 4,6-디에틸 프로필렌 설파이트, 1,3-부틸렌 글리콜 설파이트 등을 들 수 있으며, 포화 설톤으로는 1,3-프로판 설톤, 1,4-부탄 설톤 등을 들 수 있으며, 불포화 설톤으로는 에텐설톤, 1,3-프로펜 설톤, 1,4-부텐 설톤, 1-메틸-1,3-프로펜 설톤 등을 들 수 있으며, 비환형 설폰으로는 디비닐설폰, 디메틸 설폰, 디에틸 설폰, 메틸에틸 설폰, 메틸비닐 설폰 등을 들 수 있다.

[0214] 또한, 본 발명의 일 실시예에서는,

[0215] 양극, 음극, 상기 양극 및 음극 사이에 개재된 분리막 및 비수전해액을 포함하는 이차전지에 있어서, 상기 비수전해액으로 본 발명의 비수전해액을 포함하는 리튬 이차전지를 제공한다.

[0216] 구체적으로, 본 발명의 리튬 이차전지는 양극, 음극 및 양극과 음극 사이에 개재된 분리막으로 이루어진 전극 구조체에 본 발명의 비수전해액을 주입하여 제조할 수 있다. 이때, 전극 구조체를 이루는 양극, 음극 및 분리막은 리튬 이차전지 제조에 통상적으로 사용되던 것들이 모두 사용될 수 있다.

[0217] 이때, 상기 양극은 양극 집전체 상에 양극 합제층을 형성하여 제조할 수 있다.

[0218] 상기 양극 합제층은 양극활물질, 바인더, 도전재 및 용매 등을 포함하는 양극 슬러리를 코팅한 후, 건조 및 압연하여 형성할 수 있다.

[0219] 상기 양극 집전체는 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 스테인리스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 또는 알루미늄이나 스테인리스 스틸의 표면에 카본, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면 처리한 것 등이 사용될 수 있다.

[0220] 상기 양극 활물질은 리튬의 가역적인 인터칼레이션 및 디인터칼레이션이 가능한 화합물로서, 구체적으로는 코발트, 망간, 니켈 또는 알루미늄과 같은 1종 이상의 금속과 리튬을 포함하는 리튬 복합금속 산화물을 포함할 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 리튬 복합금속 산화물은 리튬-망간계 산화물(예를 들면, $LiMnO_2$, $LiMn_2O_4$ 등), 리튬-코발트계 산화물(예를 들면, $LiCoO_2$ 등), 리튬-니켈계 산화물(예를 들면, $LiNiO_2$ 등), 리튬-니켈-망간계 산화물(예를 들면, $LiNi_{1-Y}Mn_YO_2$(여기에서, $0<Y<1$), $LiMn_{2-z}Ni_zO_4$(여기에서, $0<Z<2$) 등), 리튬-니켈-코발트계 산화물(예를 들면, $LiNi_{1-Y1}Co_{Y1}O_2$(여기에서, $0<Y1<1$) 등), 리튬-망간-코발트계 산화물(예를 들면, $LiCo_{1-Y2}Mn_{Y2}O_2$(여기에서, $0<Y2<1$), $LiMn_{2-z1}Co_{z1}O_4$(여기에서, $0<Z1<2$) 등), 리튬-니켈-망간-코발트계 산화물(예를 들면, $Li(Ni_pCo_qMn_{r1})O_2$(여기에서, $0<p<1$, $0<q<1$, $0<r1<1$, $p+q+r1=1$) 또는 $Li(Ni_{p1}Co_{q1}Mn_{r2})O_4$(여기에서, $0<p1<2$, $0<q1<2$, $0<r2<2$, $p1+q1+r21=2$) 등), 또는 리튬-니켈-코발트-전이금속(M) 산화물(예를 들면, $Li(Ni_{p2}Co_{q2}Mn_{r3}M_{S2})O_2$(여기에서, M은 Al, Fe, V, Cr, Ti, Ta, Mg 및 Mo로 이루어지는 군으로부터 선택되고, p2, q2, r3 및 s2는 각각 독립적인 원소들의 원자분율로서, $0<p2<1$, $0<q2<1$, $0<r3<1$, $0<s2<1$, $p2+q2+r3+s2=1$이다) 등) 등을 들 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 화합물이 포함될 수 있다. 이중에서도 전지의 용량 특성 및 안정성을 높일 수 있다는 점에서 상기 리튬 복합금속 산화물은 $LiCoO_2$, $LiMnO_2$, $LiNiO_2$, 리튬 니켈망간코발트 산화물(예를 들면, $Li(Ni_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.2})O_2$, $Li(Ni_{0.5}Mn_{0.3}Co_{0.2})O_2$, 또는 $Li(Ni_{0.8}Mn_{0.1}Co_{0.1})O_2$ 등), 또는 리튬 니켈코발트알루미늄 산화물(예를 들면, $LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$ 등) 등일 수 있으며, 리튬 복합금속 산화물을 형성하는 구성원소의 종류 및 함량비 제어에 따른 개선 효과의 현저함을 고려할 때 상기 리튬 복합금속 산화물은 $Li(Ni_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.2})O_2$, $Li(Ni_{0.5}Mn_{0.3}Co_{0.2})O_2$, $Li(Ni_{0.7}Mn_{0.15}Co_{0.15})O_2$ 또는 $Li(Ni_{0.8}Mn_{0.1}Co_{0.1})O_2$ 등일 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다.

[0221] 상기 양극 활물질은 양극 슬러리의 전체 중량을 기준으로 80 중량% 내지 99중량%로 포함될 수 있다.

[0222] 상기 도전재는 통상적으로 양극 슬러리의 전체 중량을 기준으로 1 내지 30 중량%로 첨가된다.

[0223] 이러한 도전재는 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 그라파이트; 카본블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 퍼니스 블랙, 램프 블랙, 서멀 블랙 등의 탄소계 물질; 탄소 섬유나 금속 섬유 등의 도전성 섬유; 불화 카본, 알루미늄, 니켈 분말 등의 금속 분말; 산화아연, 티탄산 칼륨 등의 도전성 위스키; 산화티탄 등의 도전성 금속 산화물; 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 소재 등이 사용될 수 있다. 시판되고 있는 도전재의 구체적인 예로는 아세틸렌 블랙 계열인 쉐브론 케미칼 컴퍼니(Chevron Chemical Company)나 덴카 블랙(Denka Singapore Private Limited), 걸프 오일 컴퍼니

(Gulf Oil Company) 제품 등), 케첸 블랙(Ketjenblack), EC 계열(아르막 컴퍼니(Armak Company) 제품), 불칸(Vulcan) XC-72(캐보트 컴퍼니(Cabot Company) 제품) 및 수퍼(Super) P(Timcal 사 제품) 등이 있다.

[0224] 상기 바인더는 활물질과 도전재 등의 결합과 집전체에 대한 결합에 조력하는 성분으로서, 통상적으로 양극 슬러리의 전체 중량을 기준으로 1 내지 30 중량%로 첨가된다. 이러한 바인더의 예로는, 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF), 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로우즈(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로우즈, 재생 셀룰로우즈, 폴리비닐피롤리돈, 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌-디엔 테르 폴리머(EPDM), 술폰화 EPDM, 스티렌-부타디엔 고무, 불소 고무, 다양한 공중합체 등을 들 수 있다.

[0225] 상기 용매는 NMP(N-methyl-2-pyrrolidone) 등의 유기용매를 포함할 수 있으며, 상기 양극 활물질 및 선택적으로 바인더 및 도전재 등을 포함할 때 바람직한 점도가 되는 양으로 사용될 수 있다. 예를 들면, 양극 활물질, 및 선택적으로 바인더 및 도전재를 포함하는 슬러리 중의 고형분 농도가 50 중량% 내지 95 중량%, 바람직하게 70 중량% 내지 90 중량%가 되도록 포함될 수 있다.

[0227] 또한, 상기 음극은 음극 집전체 상에 음극 합제층을 형성하여 제조할 수 있다.

[0228] 상기 음극 합제층은 음극활물질, 바인더, 도전재 및 용매 등을 포함하는 슬러리를 코팅한 후, 건조 및 압연하여 형성할 수 있다.

[0229] 상기 음극 집전체는 일반적으로 3 내지 500㎛의 두께를 가진다. 이러한 음극 집전체는, 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 높은 도전성을 가지는 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 구리, 스테인리스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 구리나 스테인리스 스틸의 표면에 카본, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면 처리한 것, 알루미늄-카드뮴 합금 등이 사용될 수 있다. 또한, 양극 집전체와 마찬가지로, 표면에 미세한 요철을 형성하여 음극 활물질의 결합력을 강화시킬 수도 있으며, 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태로 사용될 수 있다.

[0230] 상기 음극 활물질로는 천연흑연, 인조흑연, 탄소질재료; 리튬 함유 티타늄 복합 산화물(LTO), Si, Sn, Li, Zn, Mg, Cd, Ce, Ni 또는 Fe인 금속류(Me); 상기 금속류(Me)로 구성된 합금류; 상기 금속류의 산화물; 및 상기 금속류와 탄소의 복합체로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 또는 2종 이상의 음극 활물질을 들 수 있다.

[0231] 상기 음극 활물질은 음극 슬러리의 전체 중량을 기준으로 80 중량% 내지 99중량%로 포함될 수 있다.

[0232] 상기 바인더는 도전재, 활물질 및 집전체 간의 결합에 조력하는 성분으로서, 통상적으로 음극 슬러리의 전체 중량을 기준으로 1 내지 30 중량%로 첨가된다. 이러한 바인더의 예로는, 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF), 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로우즈(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로우즈, 재생 셀룰로우즈, 폴리비닐피롤리돈, 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌-디엔 폴리머(EPDM), 술폰화-EPDM, 스티렌-부타디엔 고무, 불소 고무, 이들의 다양한 공중합체 등을 들 수 있다.

[0233] 상기 도전재는 음극 활물질의 도전성을 더욱 향상시키기 위한 성분으로서, 음극 슬러리의 전체 중량을 기준으로 1 내지 20 중량%로 첨가될 수 있다. 이러한 도전재는 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 천연 흑연이나 인조 흑연 등의 흑연; 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 퍼네이스 블랙, 램프 블랙, 서멀 블랙 등의 카본블랙; 탄소 섬유나 금속 섬유 등의 도전성 섬유; 불화 카본, 알루미늄, 니켈 분말 등의 금속 분말; 산화아연, 티탄산 칼륨 등의 도전성 위스키; 산화티탄 등의 도전성 금속 산화물; 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 소재 등이 사용될 수 있다.

[0234] 상기 용매는 물 또는 NMP, 알코올 등의 유기용매를 포함할 수 있으며, 상기 음극 활물질 및 선택적으로 바인더 및 도전재 등을 포함할 때 바람직한 점도가 되는 양으로 사용될 수 있다. 예를 들면, 음극 활물질, 및 선택적으로 바인더 및 도전재를 포함하는 슬러리 중의 고형분 농도가 50 중량% 내지 95 중량%, 바람직하게 70 중량% 내지 90 중량%가 되도록 포함될 수 있다.

[0236] 또한, 분리막으로는 종래에 분리막으로 사용된 통상적인 다공성 고분자 필름, 예를 들어 에틸렌 단독중합체, 프로필렌 단독중합체, 에틸렌/부텐 공중합체, 에틸렌/헥센 공중합체 및 에틸렌/메타크릴레이트 공중합체 등과 같은 폴리올레핀계 고분자로 제조한 다공성 고분자 필름을 단독으로 또는 이들을 적층하여 사용할 수 있으며, 또는 통상적인 다공성 부직포, 예를 들어 고융점의 유리 섬유, 폴리에틸렌테레프탈레이트 섬유 등으로 된 부직포

를 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0237] 본 발명의 리튬 이차전지의 외형은 특별한 제한이 없으나, 캔을 사용한 원통형, 각형, 파우치(pouch)형 또는 코인(coin)형 등이 될 수 있다.

[0239] 이하, 본 발명을 구체적으로 설명하기 위해 실시예를 들어 상세하게 설명하기로 한다. 그러나 본 발명에 따른 실시예는 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 아래에서 상술하는 실시예에 한정되는 것으로 해석되어서는 안 된다. 본 발명의 실시예는 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 보다 완전하게 설명하기 위해서 제공되는 것이다.

[0241] **실시예**

[0242] **실시예 1**

[0243] (비수전해액 제조)

[0244] 에틸렌 카보네이트 (EC), 프로필렌 카보네이트 (PC) 및 에틸렌카보네이트(EMC) (20:10:70 vol%)의 혼합 유기 용매에 1M $LiPF_6$을 용해시킨 후, 하기 표 1에 나타낸 함량으로 화학식 I-1의 화합물을 첨가하여 비수전해액을 제조하였다.

[0246] (양극 제조)

[0247] 양극 활물질 입자로 리튬 코발트 복합산화물 ($LiCO_2$), 도전재로 카본 블랙 및 바인더로 폴리비닐리덴플루오라이드 (PVDF)를 90 : 5 : 5 (wt%)의 비율로 용제인 N-메틸-2-피롤리돈 (NMP)에 100 : 40 중량부의 비율로 첨가하여 양극 활물질 슬러리를 제조하였다. 상기 양극 활물질 슬러리를 두께가 100㎛인 양극 집전체 (Al 박막)에 도포하고, 건조하고 롤 프레스(roll press)를 실시하고, 양극을 제조하였다.

[0249] (음극 제조)

[0250] 음극 활물질로 천연 흑연, 바인더로 PVDF, 도전재로 카본 블랙을 95 : 2 : 3 (wt%)의 비율로 용제인 NMP에 100 : 100 중량부의 비율로 첨가하여 음극 활물질 슬러리를 제조하였다. 상기 음극 활물질 슬러리를 두께가 90㎛인 음극 집전체 (Cu 박막)에 도포하고, 건조하고 롤 프레스(roll press)를 실시하여 음극을 제조하였다.

[0252] (이차전지 제조)

[0253] 전술한 방법으로 제조한 양극과 음극을 폴리에틸렌 다공성 필름과 함께 적층하여 전극조립체를 제조한 다음, 이를 전지 케이스에 넣고 상기 제조된 비수전해액을 각각 주액하고, 밀봉하여 리튬 이차전지를 제조하였다.

[0255] **실시예 2 내지 28**

[0256] 상기 실시예 1의 비수전해액 제조 시에, 하기 표 1과 같은 함량으로 첨가제를 각각 포함하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시예 2 내지 28의 비수전해액 및 이를 포함하는 이차전지를 각각 제조하였다.

[0258] **실시예 29**

[0259] (비수전해액 제조)

[0260] 에틸렌 카보네이트 (EC), 프로필렌 카보네이트 (PC) 및 에틸렌카보네이트(EMC) (20:10:70 vol%)의 혼합 유기 용매에 1M $LiPF_6$을 용해시킨 후, 하기 표 2에 나타낸 함량으로 화학식 I-1의 화합물을 첨가하여 비수전해액을 제

조하였다.

[0262] (양극 제조)

[0263] 양극 활물질 입자로 리튬 코발트 복합산화물 ($LiCO_2$), 도전재로 카본 블랙 및 바인더로 폴리비닐리덴플루오라이드 (PVDF)를 90 : 5 : 5 (wt%)의 비율로 용제인 N-메틸-2-피롤리돈 (NMP)에 100 : 40 중량부의 비율로 첨가하여 양극 활물질 슬러리를 제조하였다. 상기 양극 활물질 슬러리를 두께가 100㎛인 양극 집전체 (Al 박막)에 도포하고, 건조하고 롤 프레스(roll press)를 실시하고, 양극을 제조하였다.

[0265] (이차전지 제조)

[0266] 상기 제조된 양극을 코인형 전지용으로 타발한 다음, 평균입경(D50)이 약 200㎛ 인 Fe powder를 3개씩 양극 표면에 고정 시킨 후 상기 비수전해액을 주액하여 코인형 반쪽 이차전지를 제조하였다.

[0268] **실시예 30 내지 56**

[0269] 상기 실시예 29의 비수전해액 제조 시에, 하기 표 2와 같은 함량으로 첨가제를 각각 포함하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 29와 동일한 방법으로 실시예 30 내지 56의 비수전해액 및 이를 포함하는 이차전지를 각각 제조하였다.

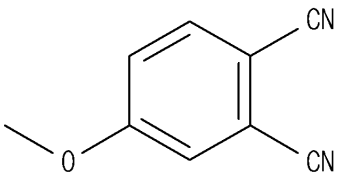
[0271] **비교예 1**

[0272] 상기 실시예 1의 비수전해액 제조 시에 첨가제를 포함하지 않는 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 비수전해액 및 이를 포함하는 이차전지를 제조하였다.

[0274] **비교예 2**

[0275] 하기 표 1에 나타낸 바와 같이, 상기 실시예 1의 비수전해액 제조 시에 화학식 I-1의 화합물 대신 하기 화학식 a의 화합물 0.3g을 포함하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 비수전해액 및 이를 포함하는 이차전지를 제조하였다.

[0276] [화학식 a]



[0277]

[0279] **비교예 3**

[0280] 하기 표 1에 나타낸 바와 같이, 상기 비교예 2의 비수전해액 제조 시에 상기 화학식 a의 화합물 0.5g을 포함하는 것을 제외하고는, 상기 비교예 2와 동일한 방법으로 비수전해액 및 이를 포함하는 이차전지를 제조하였다.

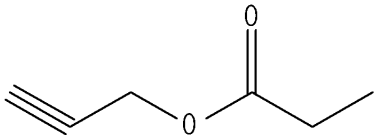
[0282] **비교예 4**

[0283] 하기 표 1에 나타낸 바와 같이, 상기 비교예 2의 비수전해액 제조 시에 상기 화학식 a의 화합물 7g을 포함하는 것을 제외하고는, 상기 비교예 2와 동일한 방법으로 비수전해액 및 이를 포함하는 이차전지를 제조하였다.

[0285] **비교예 5**

[0286] 하기 표 1에 나타낸 바와 같이, 상기 비교예 2의 비수전해액 제조 시에 화학식 b의 화합물 0.5g을 포함하는 것을 제외하고는, 상기 비교예 2와 동일한 방법으로 비수전해액 및 이를 포함하는 이차전지를 제조하였다.

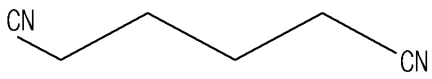
[0287] [화학식 b]

[0288] 

[0290] **비교예 6**

[0291] 하기 표 1에 나타낸 바와 같이, 상기 비교예 2의 비수전해액 제조 시에 하기 화학식 c의 화합물 0.3g을 포함하는 것을 제외하고는, 상기 비교예 2와 동일한 방법으로 비수전해액 및 이를 포함하는 이차전지를 제조하였다.

[0292] [화학식 c]

[0293] 

[0295] **비교예 7**

[0296] 하기 표 1에 나타낸 바와 같이, 상기 비교예 2의 비수전해액 제조 시에 상기 화학식 c의 화합물 0.5 g을 포함하는 것을 제외하고는, 상기 비교예 2와 동일한 방법으로 비수전해액 및 이를 포함하는 이차전지를 제조하였다.

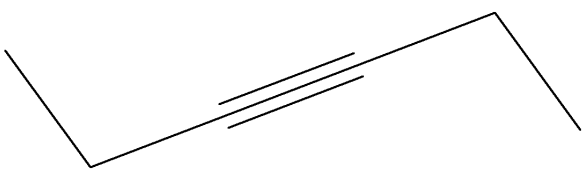
[0298] **비교예 8**

[0299] 하기 표 1에 나타낸 바와 같이, 상기 비교예 2의 비수전해액 제조 시에 상기 화학식 c의 화합물 7g을 포함하는 것을 제외하고는, 상기 비교예 2와 동일한 방법으로 비수전해액 및 이를 포함하는 이차전지를 제조하였다.

[0301] **비교예 9**

[0302] 하기 표 1에 나타낸 바와 같이, 상기 비교예 2의 비수전해액 제조 시에 하기 화학식 d의 화합물 0.5g을 포함하는 것을 제외하고는, 상기 비교예 2와 동일한 방법으로 비수전해액 및 이를 포함하는 이차전지를 제조하였다.

[0303] [화학식 d]

[0304] 

[0306] **비교예 10**

[0307] 상기 실시예 29의 비수전해액 제조 시에 첨가제를 포함하지 않는 것을 제외하고는, 상기 실시예 29과 동일한 방법으로 비수전해액 및 이를 포함하는 코인형 반쪽 이차전지를 제조하였다.

[0309] **비교예 11**

[0310] 하기 표 1에 나타낸 바와 같이, 상기 비교예 10의 비수전해액 제조 시에 상기 화학식 a의 화합물 0.3g을 포함하는 것을 제외하고는, 상기 비교예 10과 동일한 방법으로 비수전해액 및 이를 포함하는 코인형 반쪽 이차전지를 제조하였다.

[0312] **비교예 12**

[0313] 하기 표 1에 나타낸 바와 같이, 상기 비교예 10의 비수전해액 제조 시에 상기 화학식 a의 화합물 0.5g을 포함하는 것을 제외하고는, 상기 비교예 10과 동일한 방법으로 비수전해액 및 이를 포함하는 코인형 반쪽 이차전지를 제조하였다.

[0315] **비교예 13**

[0316] 하기 표 1에 나타낸 바와 같이, 상기 비교예 10의 비수전해액 제조 시에 화학식 a의 화합물 7g을 포함하는 것을 제외하고는, 상기 비교예 10과 동일한 방법으로 비수전해액 및 이를 포함하는 코인형 반쪽 이차전지를 제조하였다.

[0318] **비교예 14**

[0319] 하기 표 1에 나타낸 바와 같이, 상기 비교예 10의 비수전해액 제조 시에 상기 화학식 b의 화합물 0.5g을 포함하는 것을 제외하고는, 상기 비교예 10과 동일한 방법으로 비수전해액 및 이를 포함하는 코인형 반쪽 이차전지를 제조하였다.

[0321] **비교예 15**

[0322] 하기 표 1에 나타낸 바와 같이, 상기 비교예 10의 비수전해액 제조 시에 상기 화학식 c의 화합물 0.3g을 포함하는 것을 제외하고는, 상기 비교예 10과 동일한 방법으로 비수전해액 및 이를 포함하는 코인형 반쪽 이차전지를 제조하였다.

[0324] **비교예 16**

[0325] 하기 표 1에 나타낸 바와 같이, 상기 비교예 10의 비수전해액 제조 시에 상기 화학식 c의 화합물 0.5g을 포함하는 것을 제외하고는, 상기 비교예 10과 동일한 방법으로 비수전해액 및 이를 포함하는 이차전지를 제조하였다.

[0327] **비교예 17**

[0328] 하기 표 1에 나타낸 바와 같이, 상기 화학식 c의 화합물 7g을 포함하는 것을 제외하고는, 상기 비교예 10과 동일한 방법으로 비수전해액 및 이를 포함하는 이차전지를 제조하였다.

[0330] **비교예 18**

[0331] 하기 표 1에 나타낸 바와 같이, 상기 화학식 d의 화합물 0.5g을 포함하는 것을 제외하고는, 상기 비교예 10과

동일한 방법으로 비수전해액 및 이를 포함하는 이차전지를 제조하였다.

[0333] **실험예**

[0334] **실험예 1.**

[0335] 실시예 1 내지 28 및 비교예 1 내지 9에서 제조된 각각의 이차전지를 0.8C rate로 4.35V까지 정전류/정전압 조건 충전 및 0.05C cut off 충전을 실시하고, 0.5C 3.0V로 방전하였다(초기방전 용량). 이어서 0.8C rate로 4.35V까지 정전류/정전압 조건 충전 및 0.05C cut off 충전을 실시하고, 60℃에서 2주간 보관하였다. 이후 상온에서 0.5C 3.0V로 방전하여 그 방전량을 측정하였다(잔존 방전량). 다시 0.8C rate, 4.35V까지 정전류/정전압 조건 충전 및 0.05C cut off 충전, 0.5C 3.0V 방전하여 방전량을 측정하였다(회복 방전량).

[0336] 잔존 방전량과 회복 방전량을 초기 방전량 대비 %로 나타내어 하기 표 1에 기재하였다.

[0338] **실험예 2.**

[0339] 실시예 1 내지 28 및 비교예 1 내지 9에서 제조된 각각의 이차전지를 0.8C rate로 4.35V까지 정전류/정전압 조건 충전 및 0.05C cut off 충전을 실시하고, 0.5C 3.0V로 방전하였다. 이어서 0.8C rate로 4.35V까지 정전류/정전압 조건 충전 및 0.05C cut-off 충전을 실시하고, 상온에서 0.5C 3.0V로 방전하는 것을 1회 cycle로 하여 200회 cycle 실시 후의 사이클 용량 유지율(retention)을 1회 cycle 용량에 대비 %로 나타내어 하기 표 1에 기재하였다.

표 1

실시예	비수성 유기용매 함량(g)	첨가제		잔존 방전량(%)	회복 방전량(%)	사이클 용량 유지율 (%)
		화학식	함량(g)			
실시예1	99.5	I-1	0.5	85	95	91
실시예2	99.5	I-2	0.5	83	96	90
실시예3	99.5	I-3	0.5	80	94	88
실시예4	99.5	I-5	0.5	87	93	90
실시예5	99.5	I-6	0.5	85	94	93
실시예6	99.5	I-9	0.5	83	95	89
실시예7	99.5	I-10	0.5	81	95	90
실시예8	99.5	I-12	0.5	84	93	91
실시예9	99.5	I-13	0.5	85	96	92
실시예10	99.5	I-14	0.5	83	94	88
실시예11	99.5	I-15	0.5	85	94	93
실시예12	99.5	I-16	0.5	81	92	93
실시예13	99.5	I-37	0.5	82	93	89
실시예14	99.5	I-39	0.5	82	95	87
실시예15	99	I-5	1	90	96	93
실시예16	95	I-5	5	89	94	88
실시예17	99.5	I-24	0.5	84	93	89
실시예18	99.5	I-25	0.5	81	95	91
실시예19	99.5	I-26	0.5	80	93	89
실시예20	99.5	I-28	0.5	85	93	92
실시예21	99.5	I-29	0.5	85	95	94
실시예22	99.5	II-1	0.5	81	92	90
실시예23	99.5	II-3	0.5	82	92	92
실시예24	99.5	II-4	0.5	84	95	93
실시예25	99.5	I-35	0.5	82	92	92
실시예26	99.5	I-36	0.5	84	93	90
실시예27	95	I-24	5	91	97	95
실시예28	99	I-24	1	88	95	92
비교예1	100	X	X	64	80	60
비교예2	99.7	a	0.3	80	87	65
비교예3	99.5	a	0.5	70	80	65
비교예4	93	a	7	76	85	70
비교예5	99.5	b	0.5	72	83	70
비교예6	99.7	c	0.3	69	84	71
비교예7	99.5	c	0.5	73	84	69
비교예8	93	c	7	76	85	70
비교예9	99.5	d	0.5	67	82	64

[0340]

[0341] 상기 표 1에 나타낸 바와 같이, 본원발명의 니트릴기 및 프로파질기를 함유하는 화합물을 첨가제로 포함하는 비수전해액을 구비한 실시예 1 내지 28의 이차전지의 경우, 고온 저장 시에 잔존 방전량이 약 80% 이상, 회복 방전량이 약 92% 이상이고, 사이클 용량 유지율이 약 87% 이상으로 모두 우수한 것을 알 수 있다.

[0342] 반면에, 첨가제를 사용하지 않은 비교예 1의 이차전지는 고온 저장 시 잔존 방전량은 약 64%이고, 회복 방전량은 약 80% 이며, 사이클 용량 유지율은 약 60%로 제반 성능이 실시예 1 내지 28의 이차전지 대비 저하된 것을 확인할 수 있다.

[0343] 또한, 비수전해액 첨가제로 화학식 a 내지 d의 화합물을 첨가제로 포함하는 비교예 2 내지 9의 이차전지의 고온 저장 시 잔존 방전량은 80% 이하, 회복 방전량은 87% 이하이고, 용량 유지율 또한 70% 이하로 실시예 1 내지 28의 이차전지 대비 모두 저하된 것을 확인할 수 있다.

[0345] **실험예 3.**

[0346] 실시예 29 내지 56 및 비교예 10 내지 18에서 제조된 각각의 코인형 반쪽 이차전지를 0.8C rate로 4.35V까지 정전류/정전압 조건 충전 및 0.05C cut off 충전을 실시하고, 0.5C 3.0V로 방전하였다. 각 실시예 마다 5개의 전지를 만들어 충방전이 가능한 전지의 개수를 하기 표 2에 기재하였다.

[0347] 또한, 충방전이 가능한 전지는 0.8C rate 로 4.35V까지 정전류/정전압 조건 충전하고 45℃에서 6일간 저장하였다. 저장 후 45℃에서의 전압을 측정하고, 그 결과를 하기 표 2에 기재하였다.

표 2

	비수성 유기용매 함량(g)	첨가제		충방전 가능 전지 수 (가능/제조)	고온저장 후 전압(V)
		화학식	함량(g)		
실시예 29	99.5	I-1	0.5	4/5	4.13
실시예 30	99.5	I-2	0.5	4/5	4.05
실시예 31	99.5	I-3	0.5	4/5	4.10
실시예 32	99.5	I-5	0.5	4/5	4.12
실시예 33	99.5	I-6	0.5	3/5	4.16
실시예 34	99.5	I-9	0.5	3/5	4.02
실시예 35	99.5	I-10	0.5	4/5	4.08
실시예 36	99.5	I-12	0.5	4/5	4.10
실시예 37	99.5	I-13	0.5	4/5	4.01
실시예 38	99.5	I-14	0.5	4/5	4.05
실시예 39	99.5	I-15	0.5	4/5	4.03
실시예 40	99.5	I-16	0.5	5/5	4.09
실시예 41	99.5	I-37	0.5	5/5	4.22
실시예 42	99.5	I-39	0.5	5/5	4.17
실시예 43	99	I-5	1	5/5	4.19
실시예 44	95	I-5	5	5/5	4.26
실시예 45	99.5	I-24	0.5	5/5	4.20
실시예 46	99.5	I-25	0.5	4/5	4.02
실시예 47	99.5	I-26	0.5	4/5	4.11
실시예 48	99.5	I-28	0.5	4/5	4.16
실시예 49	99.5	I-29	0.5	3/5	4.10
실시예 50	99.5	II-1	0.5	5/5	4.18
실시예 51	99.5	II-3	0.5	4/5	4.06
실시예 52	99.5	II-4	0.5	4/5	4.10
실시예 53	99.5	I-35	0.5	4/5	4.04
실시예 54	99.5	I-36	0.5	4/5	4.01
실시예 55	95	I-24	5	4/5	4.02
실시예 56	99	I-24	1	5/5	4.15
비교예 10	100	X	X	0/5	2.65
비교예 11	99.7	a	0.3	1/5	3.45
비교예 12	99.5	a	0.5	3/5	3.67
비교예 13	93	a	7	5/5	3.93
비교예 14	99.5	b	0.5	3/5	3.55
비교예 15	99.7	c	0.3	1/5	3.55
비교예 16	99.5	c	0.5	3/5	3.87
비교예 17	93	c	7	5/5	3.93
비교예 18	99.5	d	0.5	1/5	3.34

[0348]

[0350] 상기 표 2에 나타낸 바와 같이, 실시예 29 내지 56의 이차전지는 첨가제로 포함된 니트릴기 및 프로파질기를 함유하는 화합물이 Fe 이물과 착물을 형성하여 금속 용출을 억제하기 때문에, 대부분의 전지가 충방전이 가능하고, 고온 저장 후에도 약 4.01V 이상의 전압을 유지하는 것을 알 수 있다.

[0351] 반면에, 첨가제를 사용하지 않은 비교예 10의 이차전지는 대부분 충방전이 이루어지지 않을 뿐만 아니라, 고온

저장 후 전압이 2.65V로 저하되는 것을 알 수 있다.

[0352] 또한, 비수전해액 첨가제로 화학식 a 내지 d의 화합물을 첨가제로 포함하는 비교예 11, 12, 14, 15, 16, 및 18의 이차전지는 일부 전지에서 충방전이 가능했으나, 고온 저장 후 전압이 약 3.7V 미만으로 저하되는 것을 확인할 수 있다.

[0353] 한편, 비교예 13 및 17의 이차전지의 경우, 금속 용출을 억제할 수 있는 첨가제가 과량 포함되면서 비교예 11, 12, 14, 15, 16, 및 18의 이차전지 대비 충방전 가능 전지 수 및 고온 저장 후 전압은 증가하였다. 하지만, 이차전지 내에서의 저항 증가로 인하여 실시예 29 내지 실시예 56의 이차전지 대비 고온 저장 후 전압이 오히려 저하되는 것을 확인할 수 있다.