

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2013년 1월 24일 (24.01.2013)



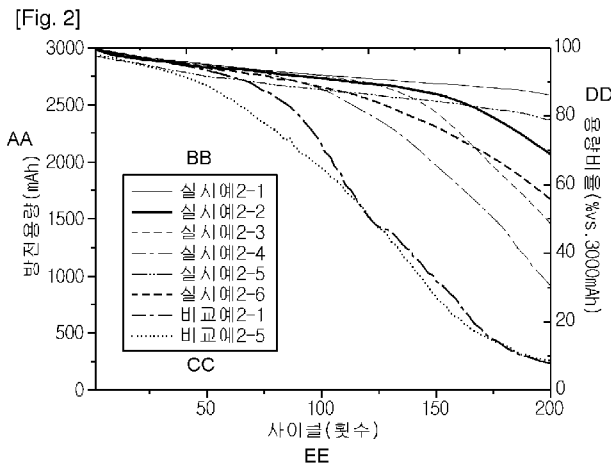
(10) 국제공개번호
WO 2013/012248 A2

- (51) 국제특허분류:
H01M 10/0567 (2010.01) H01M 4/505 (2010.01)
H01M 10/0566 (2010.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 4/525 (2010.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2012/005729
- (22) 국제출원일: 2012년 7월 18일 (18.07.2012)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2011-0071060 2011년 7월 18일 (18.07.2011) KR
10-2012-0078056 2012년 7월 18일 (18.07.2012) KR
- (71) 출원인 (US 을(를) 제외한 모든 지정국에 대하여): 주식회사 엘지화학 (LG CHEM, LTD.) [KR/KR]; 150-721 서울 영등포구 여의대로 128, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 곁
- (75) 발명자/출원인 (US 에 한하여): 유성훈 (YU, Sung-Hoon) [KR/KR]; 305-340 대전 유성구 대덕대로 541 번길 68, 102 동 302 호, Daejeon (KR). 양두경 (YANG, Doo Kyung) [KR/KR]; 305-340 대전 유성구 대덕대로 598, 702 호, Daejeon (KR). 조민정 (JOU, Min-Jung) [KR/KR]; 305-509 대전 유성구 테크노 1 로 12-22, A 동 215 호, Daejeon (KR). 김유석 (KIM, Yoo-Seok) [KR/KR]; 305-755 대전 유성구 어은로 57, 105 동 306 호, Daejeon (KR). 강유선 (KANG, Yoo-Sun) [KR/KR]; 305-720 대전 유성구 가경로 65, 102 동 802 호, Daejeon (KR).
- (74) 대리인: 특허법인 필앤온지 (PHIL & ONZI INT'L PATENT & LAW FIRM); 137-872 서울 서초구 반포대로 63, 8 층, Seoul (KR).
- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, 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,

[다음 쪽 계속]

(54) Title: NONAQUEOUS ELECTROLYTE AND LITHIUM SECONDARY BATTERY USING SAME

(54) 발명의 명칭: 비수 전해액 및 이를 이용한 리튬 이차전지



AA ... Discharge capacity
 BB ... Example
 CC ... Comparative example
 DD ... Capacity ratio
 EE ... Cycle (number)

(57) Abstract: Disclosed are a nonaqueous electrolyte for a lithium secondary battery, comprising a pyrimidine-based compound, a nonfluorinated solvent, and a fluorinated solvent, and a lithium secondary battery using the non-aqueous electrolyte.

(57) 요약서: 피리미딘계 화합물, 비불소계 용매 및 불소계 용매를 포함하는 리튬 이차전지용 비수 전해액 및 이를 이용한 리튬 이차전지가 제시된다.



WO 2013/012248 A2



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))

명세서

발명의 명칭: 비수 전해액 및 이를 이용한 리튬 이차전지 기술분야

- [1] 본 발명은 비불소계 용매, 불소계 용매 및 피리미딘계 화합물을 포함하는 리튬 이차전지용 비수 전해액 및 이를 이용한 리튬 이차전지에 관한 것이다.
- [2] 본 출원은 2011년 7월 18일에 출원된 한국특허출원 제10-2011-0071060에 기초한 우선권을 주장하며, 해당 출원의 명세서 및 도면에 개시된 모든 내용은 본 출원에 원용된다.
- [3] 또한, 본 출원은 2012년 7월 18일에 출원된 한국특허출원 제10-2012-0078056호에 기초한 우선권을 주장하며, 해당 출원의 명세서 및 도면에 개시된 모든 내용은 본 출원에 원용된다.

배경기술

- [4] 최근 에너지 저장 기술에 대한 관심이 갈수록 높아지고 있다. 휴대폰, 캠코더 및 노트북 PC, 나아가서는 전기 자동차의 에너지까지 적용 분야가 확대되면서, 이러한 전자 기기의 전원으로 사용되는 전지의 고에너지 밀도화에 대한 요구가 높아지고 있다. 리튬 이차전지는 이러한 요구를 가장 잘 충족시킬 수 있는 전지로서, 현재 이에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.
- [5] 현재 적용되고 있는 이차전지 중에서 1990년대 초에 개발된 리튬 이차전지는 리튬이온을 흡장 및 방출할 수 있는 탄소재로 된 애노드, 리튬 함유 산화물로 된 캐소드 및 혼합 유기용매에 리튬염이 적당량 용해된 비수 전해액으로 구성되어 있다.
- [6] 리튬 이차전지의 평균 방전 전압은 약 3.6~3.7V로서, 다른 알칼리 전지, 니켈-카드뮴 전지 등에 비하여 방전 전압이 높은 것이 장점 중의 하나이다. 이러한 높은 구동 전압을 내기 위해서는 충방전 전압 영역인 0~4.2V에서 전기화학적으로 안정한 전해액 조성이 필요하다. 이를 위하여, 에틸렌 카보네이트, 프로필렌 카보네이트 등의 환형 카보네이트 화합물 및 디메틸 카보네이트, 에틸메틸 카보네이트, 디에틸 카보네이트 등의 선형 카보네이트 화합물이 적절히 혼합된 혼합 용매를 전해액의 용매로 이용한다. 전해액의 용질인 리튬염으로는 통상 LiPF_6 , LiBF_4 , LiClO_4 등을 사용하는데, 이들은 전지 내에서 리튬 이온의 공급원으로 작용하여 리튬 전지의 작동이 가능하게 한다.
- [7] 리튬 이차전지의 초기 충전시 리튬 금속 산화물 등의 캐소드 활물질로부터 나온 리튬 이온은 그래파이트 등의 애노드 활물질로 이동하여, 애노드 활물질의 층간에 삽입된다. 이때, 리튬은 반응성이 강하므로 그래파이트 등의 애노드 활물질 표면에서 전해액과 애노드 활물질을 구성하는 탄소가 반응하여 Li_2CO_3 , Li_2O , LiOH 등의 화합물을 생성한다. 이들 화합물은 그래파이트 등의 애노드 활물질의 표면에 일종의 SEI(Solid Electrolyte Interface)층을 형성하게 된다.

- [8] SEI층은 이온 터널의 역할을 수행하여 리튬 이온 만을 통과시킨다. SEI 층은 이러한 이온 터널의 효과로서, 전해액 중에서 리튬 이온과 함께 이동하는 분자량이 큰 유기 용매 분자가 애노드 활물질의 층간에 삽입되어 애노드 구조가 파괴되는 것을 막아준다. 따라서, 전해액과 애노드 활물질의 접촉을 방지함으로써 전해액의 분해가 발생하지 않고, 전해액 중의 리튬 이온의 양이 가역적으로 유지되어 안정적인 충방전이 유지된다.
- [9] 그러나, 상술한 SEI층 형성 반응 중에 카보네이트계 용매의 분해로부터 발생하는 CO, CO₂, CH₄, C₂H₆ 등의 기체로 인하여 충전시 전지 두께가 팽창하는 문제가 발생한다. 또한, 만충전 상태에서 고온 방치시 시간이 경과함에 따라서, SEI층이 증가된 전기화학적 에너지와 열에너지에 의해 서서히 붕괴되어, 노출된 애노드 표면과 주위의 전해액이 반응하는 부반응이 지속적으로 일어나게 된다. 이때의 계속적인 기체 발생으로 인하여 전지의 내압이 상승하게 되며, 그 결과 전지의 두께가 증가하여 이러한 전지가 적용된 핸드폰 및 노트북 등의 셋트에서 문제를 유발한다. 즉, 고온 방치 안전성이 불량하다. 또한, 에틸렌 카보네이트를 다량 포함하는 통상의 리튬 이차전지는 SEI층이 불안정하여 상기한 전지의 내압 상승 문제가 더 두드러진다. 더불어, 에틸렌 카보네이트는 어는점이 37~39°C로 높아서 실온에서 고체 상태이기 때문에 저온에서의 이온 전도도가 낮아서 에틸렌 카보네이트를 다량 함유하는 비수계 용매를 사용하는 리튬 전지는 저온 도전율이 불량한 문제점이 있다.
- [10] 이와 같은 문제점을 해결하기 위하여, 카보네이트 유기용매의 용매 성분의 조성을 다양하게 변화시키거나 특정 첨가제를 혼합하여 SEI층 형성 반응의 양상을 변화시키려는 연구가 진행되어 왔다. 그러나, 지금까지 알려진 바로는 전지 성능 향상을 위하여 용매 성분을 변화시키거나 특정 화합물을 전해액에 첨가할 경우, 일부 항목의 성능은 향상 되지만, 다른 항목의 성능은 감소되는 경우가 많았다.
- [11] 따라서, 고율 충방전 특성이 우수하면서도 사이클 수명, 저온 방전 특성, 고온 방전 특성이 모두 양호한 리튬 이차전지를 제공할 수 있는 비수 전해액 조성의 개발이 시급하다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [12] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 전술한 종래기술의 문제점을 해결하여, 상온 및 고온 사이클이 개선된 리튬 이차전지용 비수 전해액 및 이를 이용한 리튬 이차전지를 제공하는데 있다.

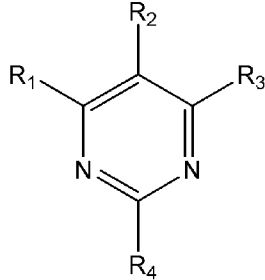
과제 해결 수단

- [13] 상기 기술적 과제를 달성하기 위하여, 본 발명의 일 측면은
- [14] 전해질 염 및 유기용매를 포함하는 리튬 이차전지용 비수 전해액에 있어서,
- [15] 상기 비수 전해액이 하기 화학식 1로 표시되는 피리미딘계 화합물을 더

포함하고, 상기 유기 용매가 비불소계 용매 및 불소계 용매를 포함하고, 상기 유기 용매 중 불소(F)의 함량이 0.1 내지 50 중량%인 리튬 이차전지용 비수 전해액을 제공하는 것이다:

[16] [화학식 1]

[17]



[18] 상기 화학식 1에서, R₁, R₂, R₃ 및 R₄는 각각 독립적으로 수소, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 10의 알콕시기이다.

[19] 상기 피리미딘계 화합물의 함량은 상기 유기용매 100 중량부에 대하여 0.1 내지 20 중량부일 수 있다.

[20] 상기 피리미딘계 화합물은 피리미딘, 2-메틸 피리미딘, 4-메틸 피리미딘, 5-메틸 피리미딘, 4,6-디메틸 피리미딘, 4,6-디메톡시 피리미딘, 2-에틸 피리미딘, 4-에틸 피리미딘, 5-에틸 피리미딘, 4,6-디에틸 피리미딘, 2-메톡시 피리미딘, 4-메톡시 피리미딘, 5-메톡시 피리미딘, 2-에톡시 피리미딘, 4-에톡시 피리미딘, 및 5-에톡시 피리미딘으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상일 수 있다.

[21] 상기 불소계 용매는 불소 함유 방향족계 용매, 불소 함유 환형 카보네이트계 용매, 불소 함유 선형 카보네이트계 용매, 불소 함유 에스테르계 용매, 불소 함유 에테르계 용매, 불소 함유 니트릴계 용매, 및 불소 함유 설퍼(sulfur)계 용매로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 적어도 2종 이상의 혼합물일 수 있다.

[22] 상기 불소 함유 방향족계 용매는 플루오로 벤젠, 1,2-디플루오로벤젠, 1,2,3-트리플루오로벤젠, 1,2,3,4-테트라플루오로벤젠, 펜타플루오로벤젠, 헥사플루오로벤젠, 2-플루오로톨루엔, α,α,α -트리플루오로톨루엔, 3-플루오로톨루엔, 4-플루오로톨루엔, 2,3-디플루오로톨루엔, 2,4-디플루오로톨루엔, 2,5-디플루오로톨루엔, 3-플루오로-*o*-크실렌, 4-플루오로-*o*-크실렌, 2-플루오로-*m*-크실렌, 4-플루오로-*m*-크실렌, 및 2-플루오로-*p*-크실렌으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물일 수 있다.

[23] 상기 불소 함유 환형 카보네이트계 용매는 플루오로에틸렌카보네이트, 디플루오로에틸렌카보네이트, 트리플루오로에틸렌카보네이트, 테트라플루오로에틸렌카보네이트, 3,3,3-트리플루오로프로필렌카보네이트, 및 1-플루오로프로필렌카보네이트로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는

- 이들 중 2종 이상의 혼합물일 수 있다.
- [24] 상기 불소 함유 선형 카보네이트계 용매는
 디(2,2,2-트리플루오로에틸)카보네이트,
 2,2,2-트리플루오로에틸메틸카보네이트, 플루오로메틸메틸카보네이트,
 디플루오로메틸메틸카보네이트, 트리플루오로메틸메틸카보네이트,
 플루오로메틸에틸카보네이트, 디플루오로메틸에틸카보네이트,
 트리플루오로메틸에틸카보네이트, 및 1-플루오로에틸메틸카보네이트로
 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물일 수 있다.
- [25] 상기 불소 함유 에스테르계 용매는 α -플루오로- γ -부틸로락톤,
 β -플루오로- γ -부틸로락톤, α,α -디플루오로- γ -부틸로락톤,
 β,β -디플루오로- γ -부틸로락톤, α -플루오로- γ -발레로락톤,
 β -플루오로- γ -발레로락톤, α,α -디플루오로- γ -발레로락톤,
 α -플루오로- δ -발레로락톤 및 β -플루오로- δ -발레로락톤으로 이루어진 군에서
 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물일 수 있다.
- [26] 상기 전해질 염은 리튬염일 수 있다.
- [27] 상기 리튬염의 음이온은 F⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻, NO₃⁻, N(CN)₂⁻, BF₄⁻, ClO₄⁻, PF₆⁻, (CF₃)₂PF₄⁻,
 (CF₃)₃PF₃⁻, (CF₃)₄PF₂⁻, (CF₃)₅PF⁻, (CF₃)₆P⁻, CF₃SO₃⁻, CF₃CF₂SO₃⁻, (CF₃SO₂)₂N⁻, (FSO₂)₂
 N⁻, CF₃CF₂(CF₃)₂CO⁻, (CF₃SO₂)₂CH⁻, (SF₅)₃C⁻, (CF₃SO₂)₃C⁻, CF₃(CF₂)₇SO₃⁻, CF₃CO₂⁻,
 CH₃CO₂⁻, SCN⁻ 및 (CF₃CF₂SO₂)₂N⁻로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나일 수
 있다.
- [28] 상기 비불소계 용매는 선형 카보네이트, 환형 카보네이트 에테르, 에스테르, 및
 아미드로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의
 혼합물을 포함할 수 있다.
- [29] 상기 비수 전해액은 환형 설파이트, 포화 설톤, 불포화 설톤, 및 비환형
 설폰으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의
 혼합물을 더 포함할 수 있다.
- [30] 본 발명의 다른 측면은 애노드, 캐소드, 및 상기 캐소드와 애노드 사이에 개재된
 세퍼레이터로 이루어진 전극조립체 및 상기 전극 조립체에 주입된 비수
 전해액을 구비하는 리튬 이차전지에 있어서, 상기 비수 전해액이 전술한 리튬
 이차전지용 비수 전해액인 리튬 이차전지를 제공하는 것이다.
- [31] 상기 애노드는 리튬 금속, 탄소재, 금속 화합물 및 이들의 혼합물을 포함하는
 애노드 활물질층을 구비할 수 있다.
- [32] 상기 금속 화합물은 Si, Ge, Sn, Pb, P, Sb, Bi, Al, Ga, In, Ti, Mn, Fe, Co, Ni, Cu,
 Zn, Ag, Mg, Sr, 및 Ba로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 금속 원소를
 함유하는 화합물 또는 이들의 혼합물일 수 있다.
- [33] 상기 캐소드는 리튬 함유 산화물을 포함하는 캐소드층을 구비할 수 있다.
- [34] 상기 리튬 함유 산화물은 리튬 함유 전이금속 산화물일 수 있다.
- [35] 상기 리튬 함유 전이금속 산화물은 LiCoO₂, LiNiO₂, LiMnO₂, LiMn₂O₄, Li(Ni₃Co₆

$Mn_c)O_2(0 < a < 1, 0 < b < 1, 0 < c < 1, a + b + c = 1)$, $LiNi_{1-y}Co_yO_2$, $LiCo_{1-y}Mn_yO_2$, $LiNi_{1-y}Mn_yO_2$ ($0 \leq y < 1$), $Li(Ni_aCo_bMn_c)O_4(0 < a < 2, 0 < b < 2, 0 < c < 2, a + b + c = 2)$, $LiMn_{2-z}Ni_zO_4$, $LiMn_{2-z}Co_zO_4(0 < z < 2)$, $LiCoPO_4$ 및 $LiFePO_4$ 로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물일 수 있다.

발명의 효과

- [36] 본 발명의 일 측면에 따르면, 불소계 용매, 비불소계 용매 및 피리미딘계 화합물을 함유하는 비수 전해액을 구비한 리튬 이차전지를 사용함으로써, 상온 및 고온에서 수십회의 충방전 사이클을 반복하여도 전지 용량의 감소가 현저히 작아져서 개선된 이차전지의 수명 특성 및 안정성을 구현할 수 있다.

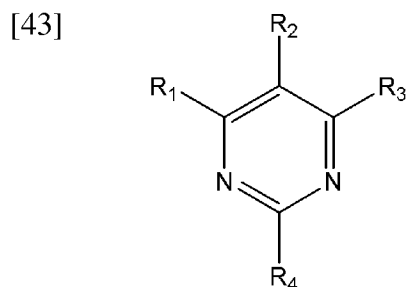
도면의 간단한 설명

- [37] 도 1은 피리미딘의 첨가량이 다른 각각의 전지에 대한 초기 충전시 전압과 dQ/dV 곡선을 도시한 그래프이다.
- [38] 도 2는 실시예 2-1 내지 2-6, 비교예 2-1 및 2-5에서 제조된 리튬 이차전지의 고온 수명 특성을 나타낸 그래프이다.
- [39] 도 3은 실시예 2-6 및 비교예 2-2 내지 2-4에서 제조된 리튬 이차전지의 고온 수명 특성을 나타낸 그래프이다.

발명의 실시를 위한 형태

- [40] 이하, 본 발명에 대해 상세히 설명하기로 한다. 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.
- [41] 본 발명의 일 측면에 따른 전해질 염 및 유기용매를 포함하는 리튬 이차전지용 비수 전해액은, 하기 화학식 1로 표시되는 피리미딘계 화합물을 더 포함하고, 상기 유기 용매는 비불소계 용매 및 불소계 용매를 포함하고, 상기 유기 용매 중 불소(F)의 함량이 0.1 내지 50 중량%이다:

[42] [화학식 1]



- [44] 상기 화학식 1에서, R_1 , R_2 , R_3 및 R_4 는 각각 독립적으로 수소, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 10의 알콕시기이다.
- [45] 전술한 치환기의 정의를 구체적으로 살펴보면 다음과 같다.

- [46] 알킬기는 탄소수 1 내지 10, 또는 1 내지 8, 또는 1 내지 4의 탄소 원자의 직쇄형 또는 분지형의 포화된 1가 탄화수소 부위를 의미한다. 이와 같은 비치환된 알킬기의 예로서 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 헥실기 등을 들 수 있다. 상기 알킬기에 포함되어 있는 하나 이상의 수소 원자는 할로젠 원자, 히드록시기, -SH, 니트로기, 시아노기, 치환 또는 비치환된 아미노기(-NH₂, -NH(R), -N(R')(R'')), R'과 R''은 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬기임), 아미디노기, 히드라진, 또는 히드라존기 카르복실기, 술폰산기, 인산기, C1-C20의 알킬기, C1-C20의 할로겐화된 알킬기, C1-C20의 알케닐기, C1-C20의 알키닐기, C1-C20의 헤테로알킬기, C6-C20의 아릴기, C6-C20의 아릴알킬기, C6-C20의 헤테로아릴기, 또는 C6-C20의 헤테로아릴알킬기로 치환될 수 있다.
- [47] 알콕시기는 탄소수 1 내지 10, 또는 1 내지 8, 또는 1 내지 4의 산소-함유 직쇄형 또는 분지형의 포화된 1가 탄화수소 부위를 의미한다. 이와 같은 비치환된 알콕시기의 예로는 메톡시, 에톡시, 프로폭시, 부톡시, 및 t-부톡시를 들 수 있다. 상기 알콕시기는 플루오로, 클로로 또는 브로모와 같은 하나 이상의 할로 원자로 더 치환되어 할로알콕시기를 제공할 수도 있다. 이와 같은 예로는 플루오로메톡시, 클로로메톡시, 트리플루오로메톡시, 트리플루오로에톡시, 플루오로에톡시 및 플루오로프로폭시 등을 들 수 있다. 상기 알콕시기중 하나 이상의 수소 원자는 상기 알킬기의 경우와 마찬가지로 치환기로 치환가능하다.
- [48] 상기 유기 용매 중 불소계 용매는 전자 흡인 작용이 강한 불소를 포함하여, 전지 초기 충전시 유전율이 높고, 리튬 이온 전도성이 우수하고, 내구성이 우수한 SEI층을 형성할 수 있다. 그 결과, 불소계 용매를 비수전해액에 첨가제로서 포함시켰을 때, 이차 전지가 고율 수명특성을 가지고, 단위시간당 고용량 충전이 가능할 수 있다.
- [49] 하지만, 비수 전해액이 주입된 이차전지의 충전 및 방전 사이클이 반복함에 따라, 애노드도 급격한 수축팽창을 동반하게 되고, 충전시 애노드의 팽창으로 SEI층이 붕괴되면 전해액 분해에 의하여 새로운 SEI층이 생성된다. 이로 인해 불소계 용매를 비롯한 전해액 용매가 점차 고갈되고, 그 결과, 전해액 내에 존재하는 리튬 이온이 소모되어 사이클이 진행됨에 따라 전지의 용량이 점차 감소하게 된다.
- [50] 따라서, 본 발명의 일 측면에 따른 비수 전해액에서는 상기 화학식 1로 표시되는 피리미딘계 화합물을 도입하여 전지의 용량 저하를 최소화하고, 수명 특성을 더욱 향상시키고자 한다. 구체적으로, 상기 피리미딘계 화합물은 전해액 구성 성분으로서 사용되는 통상의 비불소계 용매뿐만 아니라, 불소계 용매 보다 먼저 애노드와 반응하여 애노드의 표면에 안정하고 조밀한 피막을 형성함으로써, 불소계 용매가 애노드와 지속적으로 분해하는 반응을 억제하기 때문에 불소계 용매를 단독으로 사용한 경우보다 전지 특성이 개선될 수 있게 되는 것이다.
- [51] 즉, 상기 피리미딘계 화합물은 애노드의 표면 상에서 폴리머성 피막을

형성하게 되고, 이 폴리머성 피막 중의 질소 원자는 전자밀도가 높아, 상기 폴리머성 피막은 금속 양이온의 트랩 효과가 우수하므로, 폴리머성 피막과 이것에 접촉하는 전극 상의 피막 사이에, 전자밀도가 낮은 금속 양이온이 포착될 수 있다. 그 결과, 캐소드 활물질층으로부터 용출된 금속 양이온이 애노드의 표면에서 금속으로서 석출하는 것을 억제하는 기능을 할 수 있게 된다.

- [52] 이러한 피리미딘계 화합물의 금속 양이온의 트랩 효과에 의해서, 고온 보존후에도 방전 레이트 특성을 유지할 수 있어, 이차 전지의 고온 보존성을 개선할 수 있게 된다.
- [53] 또한, 전해액이 제조된 후 시간이 경과하면 수분과 HF의 함량이 증가하게 되고, 이에 따라 방전 용량이 감소하게 된다. 하지만, 여기에 피리미딘계 화합물을 사용하게 되면, 피리미딘계 화합물의 질소 원자와 HF와의 반응으로 수분과 HF의 함량을 줄이거나 증가를 억제할 수 있게 되어, 이차 전지의 방전 용량의 감소 현상을 억제할 수 있게 된다.
- [54] 한편, 도 1을 참조하면, 상기 피리미딘계 화합물이 불소계 용매보다 먼저 애노드와 반응하여 애노드의 표면에 안정한 피막을 형성할 수 있음을 확인할 수 있다. 참고로, 이때 사용한 이차 전지는 캐소드로 LiCoO_2 를, 애노드로 천연 흑연을 사용하여 전극을 제조하고, 전해액으로는 불소계 용매 및 비불소계 용매를 사용하였고, 구체적으로 플루오르 에틸렌(FEC): 프로필렌 카보네이트(PC): 에틸메틸 카보네이트(EMC)가 3:1:6(부피비)가 되고, 피리미딘(PYM)을 유기용매 100 중량부에 대하여, 0, 0.5, 1, 2, 3 중량부로 각각 첨가시키고, 1,3-프로판 설통을 2 중량부를 넣고, LiPF_6 을 1M 농도가 되도록 하여 제조하였다.
- [55] 구체적으로, 도 1은 일정 함량의 불소계 용매로서 플루오로에틸렌 카보네이트에 피리미딘(PYM)의 첨가량이 다른 각각의 전지에 대한 초기 충전시 전압(V)과 dQ/dV 곡선을 도시하고 있다. 이때, 피리미딘의 첨가량이 많을수록 1.8V 부근의 피크는 크기가 커지는 반면에, 2.4V 부근의 피크는 크기가 줄어드는 것을 볼 수 있다. 이는 1.8V 부근의 피크는 피리미딘에 의한 피크이며, 애노드에서 플루오로에틸렌 카보네이트보다 먼저 안정한 피막을 형성하는 것을 의미함을 알 수 있다.
- [56] 따라서, 본 발명의 일 측면에 따른 비수 전해액에 사용되는 유기 용매는 불소계 용매 및 비불소계 용매를 포함한다.
- [57] 상기 유기 용매 중 불소(F)의 함량은 0.1 내지 50 중량%, 또는 0.5 내지 40 중량%, 또는 3 내지 30 중량%일 수 있다.
- [58] 상기 불소의 함량이 상기 범위를 만족하는 경우, 장기간의 사이클 진행 동안에도 불소계 용매가 소진되지 않고 일정 양이 유지될 수 있고, 전지의 원가 상승을 제어할 수 있으며, 캐소드의 저항이 과도하게 증가되어 고율 방전시 전지 성능 저하가 발생하는 것을 방지할 수 있고, 주액 후 전해액이 전극에 골고루 침투할 수 있다.

- [59] 상기 불소계 용매로는 리튬 이차전지용 전해액에 통상적으로 사용되는 것들을 제한 없이 사용할 수 있으며, 예를 들면 불소 함유 방향족계 용매, 불소 함유 환형 카보네이트계 용매, 불소 함유 선형 카보네이트계 용매, 불소 함유 에스테르계 용매, 불소 함유 에테르계 용매, 불소 함유 니트릴계 용매, 및 불소 함유 설퍼(sulfur)계 용매 등을 각각 단독으로 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있다.
- [60] 상기 불소 함유 방향족계 용매의 구체적인 예로는 플루오로 벤젠, 1,2-디플루오로벤젠, 1,2,3-트리플루오로벤젠, 1,2,3,4-테트라플루오로벤젠, 펜타플루오로벤젠, 헥사플루오로벤젠, 2-플루오로톨루엔, α,α,α -트리플루오로톨루엔, 3-플루오로톨루엔, 4-플루오로톨루엔, 2,3-디플루오로톨루엔, 2,4-디플루오로톨루엔, 2,5-디플루오로톨루엔, 3-플루오로-*o*-크실렌, 4-플루오로-*o*-크실렌, 2-플루오로-*m*-크실렌, 4-플루오로-*m*-크실렌, 및 2-플루오로-*p*-크실렌으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물이 있다.
- [61] 상기 불소 함유 환형 카보네이트계 용매의 구체적인 예로는 플루오로에틸렌 카보네이트, 디플루오로에틸렌 카보네이트, 트리플루오로에틸렌 카보네이트, 테트라플루오로에틸렌 카보네이트, 3,3,3-트리플루오로프로필렌 카보네이트, 및 1-플루오로프로필렌 카보네이트로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물이 사용될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [62] 상기 불소 함유 선형 카보네이트계 용매의 구체적인 예로는 디(2,2,2-트리플루오로에틸)카보네이트, 2,2,2-트리플루오로에틸메틸카보네이트, 플루오로메틸메틸카보네이트, 디플루오로메틸메틸카보네이트, 트리플루오로메틸메틸카보네이트, 플루오로메틸에틸카보네이트, 디플루오로메틸에틸카보네이트, 트리플루오로메틸에틸카보네이트, 및 1-플루오로에틸메틸카보네이트로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물 등이 대표적으로 사용될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [63] 상기 불소 함유 에스테르계 용매의 구체적인 예로는 α -플루오로- γ -부틸로락톤, β -플루오로- γ -부틸로락톤, α,α -디플루오로- γ -부틸로락톤, β,β -디플루오로- γ -부틸로락톤, α -플루오로- γ -발레로락톤, β -플루오로- γ -발레로락톤, α,α -디플루오로- γ -발레로락톤, α -플루오로- δ -발레로락톤 및 β -플루오로- δ -발레로락톤으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물 등이 대표적으로 사용될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [64] 상기 비불소계 용매로는 리튬 이차전지용 전해액에 통상적으로 사용되는 것들을 제한 없이 사용할 수 있으며, 예를 들면 에테르, 에스테르, 아미드, 선형 카보네이트, 환형 카보네이트 등을 각각 단독으로 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있다.
- [65] 그 중에서 대표적으로는 환형 카보네이트, 선형 카보네이트, 또는 이들의

혼합물인 카보네이트 화합물을 포함할 수 있다.

- [66] 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-펜틸렌 카보네이트, 2,3-펜틸렌 카보네이트, 비닐렌 카보네이트, 비닐에틸렌 카보네이트 및 이들의 할로겐화물로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물이 있다. 단, 상기 할로겐화물에서 불소화물은 제외한다.
- [67] 또한 상기 선형 카보네이트 화합물의 구체적인 예로는 디메틸 카보네이트(DMC), 디에틸 카보네이트(DEC), 디프로필 카보네이트, 에틸메틸 카보네이트(EMC), 메틸프로필 카보네이트 및 에틸프로필 카보네이트로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물 등이 대표적으로 사용될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [68] 특히, 상기 카보네이트계 유기용매 중 환형 카보네이트인 에틸렌 카보네이트 및 프로필렌 카보네이트는 고점도의 유기용매로서 유전율이 높아 전해질 내의 리튬염을 보다 더 잘 해리시킬 수 있으며, 이러한 환형 카보네이트에 디메틸 카보네이트 및 디에틸 카보네이트와 같은 저점도, 저유전율 선형 카보네이트를 적당한 비율로 혼합하여 사용하면 보다 높은 전기 전도율을 갖는 전해액을 만들 수 있다.
- [69] 또한, 상기 유기 용매 중 에테르로는 디메틸 에테르, 디에틸 에테르, 디프로필 에테르, 메틸에틸 에테르, 메틸프로필 에테르 및 에틸프로필 에테르로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [70] 그리고 상기 유기 용매 중 에스테르로는 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, 프로필 아세테이트, 메틸 프로피오네이트, 에틸 프로피오네이트, 이소부틸 프로피오네이트, 이소아밀 프로피오네이트, 이소부틸 부티레이트, 에틸 2-메틸부티레이트, 에틸 이소발레레이트, 에틸 이소부티레이트, 메틸 2-메틸부티레이트, 메틸 이소발레레이트, 메틸 이소부티레이트, 프로필 2-메틸부티레이트, 프로필 이소발레레이트, 프로필 이소부티레이트, γ -부티로락톤, γ -발레로락톤, γ -카프로락톤, σ -발레로락톤 및 ϵ -카프로락톤으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [71] 상기 불소계 용매의 함량은 상기 유기용매의 총부피에 대하여, 예를 들면 5 내지 95 부피%, 또는 10 내지 80 부피%, 또는 20 내지 70 부피%일 수 있다.
- [72] 상기 불소계 용매의 함량이 상기 범위를 만족하는 경우, 장기간의 사이클 진행 동안에도 소진되지 않고 일정 양이 유지될 수 있고, 전지의 원가 상승을 제어할 수 있으며, 캐소드의 저항이 과도하게 증가되어 고율 방전시 전지 성능 저하가 발생하는 것을 방지할 수 있고, 주액 후 전해액이 전극에 골고루 침투할 수 있다.
- [73] 상기 피리미딘계 화합물의 함량은 상기 유기용매 100 중량부에 대하여 0.1 내지

20 중량부, 또는 0.1 내지 10 중량부, 또는 0.5 내지 5 중량부일 수 있다. 상기 피리미딘계 화합물의 함량이 상기 범위를 만족하는 경우, 고온 성능 개선 효과가 충분히 발휘되고, 전해액의 점도의 과도한 증가를 방지하여 상온 특성 및 저온 특성의 개선을 도모할 수 있고, 캐소드의 저항이 과도하게 증가되어 고율 방전시 전지 성능 저하가 발생하는 것을 방지할 수 있다.

- [74] 상기 피리미딘계 화합물은 예를 들어 피리미딘, 2-메틸 피리미딘, 4-메틸 피리미딘, 5-메틸 피리미딘, 4,6-디메틸 피리미딘, 4,6-디메톡시 피리미딘, 2-에틸 피리미딘, 4-에틸 피리미딘, 5-에틸 피리미딘, 4,6-디에틸 피리미딘, 2-메톡시 피리미딘, 4-메톡시 피리미딘, 5-메톡시 피리미딘, 2-에톡시 피리미딘, 4-에톡시 피리미딘, 및 5-에톡시 피리미딘로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상일 수 있으나, 여기에 제한되지는 않는다.
- [75] 전술한 비수 전해액에 포함되는 전해질 염은 리튬염이다. 상기 리튬염은 리튬 이차전지용 전해액에 통상적으로 사용되는 것들이 제한 없이 사용될 수 있다. 예를 들어 상기 리튬염의 음이온으로는 F⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻, NO₃⁻, N(CN)₂⁻, BF₄⁻, ClO₄⁻, PF₆⁻, (CF₃)₂PF₄⁻, (CF₃)₃PF₃⁻, (CF₃)₄PF₂⁻, (CF₃)₅PF⁻, (CF₃)₆P⁻, CF₃SO₃⁻, CF₃CF₂SO₃⁻, (CF₃SO₂)₂N⁻, (FSO₂)₂N⁻, CF₃CF₂(CF₃)₂CO⁻, (CF₃SO₂)₂CH⁻, (SF₅)₃C⁻, (CF₃SO₂)₃C⁻, CF₃(CF₂)₇SO₃⁻, CF₃CO₂⁻, CH₃CO₂⁻, SCN⁻ 및 (CF₃CF₂SO₂)₂N⁻로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나일 수 있다.
- [76] 본 발명의 리튬 이차전지용 비수 전해액은 종래 알려진 SEI층 형성용 첨가제를 본 발명의 목적을 벗어나지 않는 범위에서 더 포함할 수 있다. 본 발명에서 사용가능한 SEI층 형성용 첨가제로는 환형 설파이트, 포화 설통, 불포화 설통, 비환형 설통 등을 각각 단독으로 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 또한, 전술한 환형 카보네이트 중에서 비닐렌 카보네이트, 비닐에틸렌 카보네이트도 전지의 수명 향상을 위한 SEI층 형성용 첨가제로서 사용될 수 있다.
- [77] 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 프로필렌 설파이트, 4,6-디메틸 프로필렌 설파이트, 4,6-디에틸 프로필렌 설파이트, 1,3-부틸렌 글리콜 설파이트 등을 들 수 있으며, 포화 설통으로는 1,3-프로판 설통, 1,4-부탄 설통 등을 들 수 있으며, 불포화 설통으로는 에텐 설통, 1,3-프로펜 설통, 1,4-부텐 설통, 1-메틸-1,3-프로펜 설통 등을 들 수 있으며, 비환형 설통으로는 디비닐 설통, 디메틸 설통, 디에틸 설통, 메틸에틸 설통, 메틸비닐 설통 등을 들 수 있다.
- [78] 상기 SEI층 형성용 첨가제는 첨가제의 구체적인 종류에 따라 적절한 함량으로 포함될 수 있으며, 예를 들면 비수 전해액 100 중량부 대비 0.01 중량부 내지 10 중량부로 포함될 수 있다.
- [79] 상기 피리미딘계 화합물에 의하여 애노드에 안정한 피막이 형성되는 경우에도, 혼용하는 첨가제에 의해 고형분이 생성될 수 있고, 이 경우에는 피막 형성에

의한 성능 개선 효과가 감소될 가능성도 있다.

- [80] 이러한 점에서, 전술한 첨가제 중에서 환형 설파이트나 불포화 설통, 특히 에틸렌 설파이트 또는 1,3-프로펜 설통 등과 혼용하는 경우에는 피리미딘계 화합물과의 반응성이 낮으므로, 고형분이 일절 생성되지 않아 전술한 불소계 용매 및 피리미딘계 화합물의 조합에 의한 시너지 효과를 더 배가시킬 수 있게 된다.
- [81] 상기 비수 전해액은 그 자체로 액체 전해질 또는 고분자에 함침된 겔 폴리머 전해질의 형태로 리튬 이차전지의 전해질로 사용될 수 있다.
- [82] 본 발명의 일 측면에 따른 비수 전해액은, 상기 불소계 용매 및 비불소계 용매에 상기 전해질염을 혼합시키고, 또한, 상기 화학식 1로 표시되는 피리미딘계 화합물 첨가하여 용해시킴으로써 얻을 수 있다.
- [83] 이때, 이용하는 불소계 용매, 비불소계 용매 및 전해액에 첨가하는 화합물은 생산성을 현저히 저하시키지 않는 범위 내에서 미리 정제하여, 불순물이 매우 적은 것을 이용할 수 있다.
- [84] 상기 비수 전해액에는, 예컨대 공기나 이산화탄소를 포함하게 함으로써, 전해액의 분해에 의한 가스 발생의 억제나, 장기에 걸친 사이클 특성이나 충전 보존 특성 등의 전지 특성을 더욱 향상시킬 수 있다.
- [85] 고온에서의 충방전 특성 향상의 관점에서, 비수 전해액 중에 이산화탄소를 용해시킨 전해액을 이용할 수 있다. 이산화탄소의 용해량은 비수 전해액의 중량에 대하여 0.001중량% 이상, 또는 0.05중량% 이상, 또는 0.2중량% 이상일 수 있고, 비수 전해액에 이산화탄소가 포화 상태로 될 때까지 용해시킬 수 있다.
- [86] 또한, 본 발명의 일 측면에 따르면, 애노드, 캐소드, 및 상기 캐소드와 애노드 사이에 개재된 세퍼레이터로 이루어진 전극조립체 및 상기 전극 조립체에 주입된 비수 전해액을 구비하는 리튬 이차전지에 있어서, 상기 비수 전해액이 전술한 리튬 이차전지용 비수 전해액인 리튬 이차전지가 제공된다:
- [87] 상기 전극조립체를 이루는 캐소드, 애노드 및 세퍼레이터는 리튬 이차전지 제조에 통상적으로 사용되던 것들이 모두 사용될 수 있다.
- [88] 상기 캐소드는 캐소드 활물질, 도전제 및 바인더를 포함하는 캐소드층이 집전체의 일면 또는 양면에 담지된 구조를 갖는다.
- [89] 상기 캐소드 활물질로는 리튬함유 전이금속 산화물이 바람직하게 사용될 수 있으며, 예를 들면 $\text{Li}_x\text{CoO}_2(0.5 < x < 1.3)$, $\text{Li}_x\text{NiO}_2(0.5 < x < 1.3)$, $\text{Li}_x\text{MnO}_2(0.5 < x < 1.3)$, $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4(0.5 < x < 1.3)$, $\text{Li}_x(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)\text{O}_2(0.5 < x < 1.3, 0 < a < 1, 0 < b < 1, 0 < c < 1, a+b+c=1)$, $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2(0.5 < x < 1.3, 0 < y < 1)$, $\text{Li}_x\text{Co}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2(0.5 < x < 1.3, 0 \leq y < 1)$, $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2(0.5 < x < 1.3, 0 \leq y < 1)$, $\text{Li}_x(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)\text{O}_4(0.5 < x < 1.3, 0 < a < 2, 0 < b < 2, 0 < c < 2, a+b+c=2)$, $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-z}\text{Ni}_z\text{O}_4(0.5 < x < 1.3, 0 < z < 2)$, $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-z}\text{Co}_z\text{O}_4(0.5 < x < 1.3, 0 < z < 2)$, $\text{Li}_x\text{CoPO}_4(0.5 < x < 1.3)$ 및 $\text{Li}_x\text{FePO}_4(0.5 < x < 1.3)$ 로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물을 사용할 수 있으며,
- [90] 상기 리튬함유 전이금속 산화물은 알루미늄(Al) 등의 금속이나 금속산화물로

- 코팅될 수도 있다. 또한, 상기 리튬함유 전이금속 산화물(oxide) 외에 황화물(sulfide), 셀렌화물(selenide) 및 할로겐화물(halide) 등도 사용될 수 있다.
- [91] 상기 도전재로서는 전기화학소자에서 화학변화를 일으키지 않는 전자 전도성 물질이면 특별한 제한이 없다. 일반적으로 카본블랙(carbon black), 흑연, 탄소섬유, 카본 나노튜브, 금속분말, 도전성 금속산화물, 유기 도전재 등을 사용할 수 있고, 현재 도전재로 시판되고 있는 상품으로는 아세틸렌 블랙계열 (쉐브론 케미컬 컴퍼니(Chevron Chemical Company) 또는 걸프 오일 컴퍼니 (Gulf Oil Company) 제품 등), 케트젠블랙 (Ketjen Black) EC 계열(아르막 컴퍼니 (Armak Company) 제품), 불칸 (Vulcan) XC-72(캐보트 컴퍼니(Cabot Company) 제품) 및 수퍼 P (엠엠엠(MMM)사 제품)등이 있다. 예를 들면 아세틸렌블랙, 카본블랙, 흑연 등을 들 수 있다.
- [92] 상기 애노드는 애노드 활물질 및 바인더를 포함하는 애노드층이 집전체의 일면 또는 양면에 담지된 구조를 갖는다.
- [93] 상기 애노드 활물질로는 통상적으로 리튬 이온이 흡장 및 방출될 수 있는 탄소재, 리튬금속, 금속 화합물, 또는 이들의 혼합물을 사용할 수 있다.
- [94] 구체적으로는 상기 탄소재로는 저결정 탄소 및 고결정성 탄소 등이 모두 사용될 수 있다. 저결정성 탄소로는 연화탄소(soft carbon) 및 경화탄소(hard carbon)가 대표적이며, 고결정성 탄소로는 천연 흑연, 인조 흑연, 키시흑연(Kish graphite), 열분해 탄소(pyrolytic carbon), 액정 피치계 탄소섬유(mesophase pitch based carbon fiber), 탄소 미소구체(meso-carbon microbeads), 액정피치(Mesophase pitches) 및 석유와 석탄계 코크스(petroleum or coal tar pitch derived cokes) 등의 고온 소성탄소가 대표적이다.
- [95] 상기 금속 화합물로는 Si, Ge, Sn, Pb, P, Sb, Bi, Al, Ga, In, Ti, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ag, Mg, Sr, Ba 등의 금속 원소를 1종 이상 함유하는 화합물을 들 수 있다. 이들 금속 화합물은 단체, 합금, 산화물(TiO_2 , SnO_2 등), 질화물, 황화물, 붕화물, 리튬과의 합금 등, 어떤 형태로도 사용할 수 있지만, 단체, 합금, 산화물, 리튬과의 합금은 고용량화될 수 있다. 그 중에서도, Si, Ge 및 Sn으로부터 선택되는 1종 이상의 원소를 함유할 수 있고, Si 및 Sn으로부터 선택되는 1종 이상의 원소를 포함하는 것이 전지를 더 고용량화할 수 있다.
- [96] 상기 캐소드 및 애노드에 사용되는 바인더는 캐소드 활물질 및 애노드 활물질을 집전체에 유지시키고, 또 활물질들 사이를 이어주는 기능을 갖는 것으로서, 통상적으로 사용되는 바인더가 제한없이 사용될 수 있다.
- [97] 예를 들면, 비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 코폴리머(PVDF-co-HFP), 폴리비닐리덴플루오라이드(polyvinylidene fluoride), 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile), 폴리메틸메타크릴레이트(polymethylmethacrylate), 스티렌-부타디엔 고무 (SBR, styrene butadiene rubber), 카르복시메틸 셀룰로스(CMC, carboxymethyl cellulose) 등의 다양한 종류의 바인더 고분자가 사용될 수 있다.

- [98] 상기 캐소드 및 애노드에 사용되는 집전체는 전도성이 높은 금속으로, 상기 활물질의 슬러리가 용이하게 접촉할 수 있는 금속으로 전지의 전압 범위에서 반응성이 없는 것이면 어느 것이라도 사용할 수 있다. 구체적으로 캐소드용 집전체의 비제한적인 예로는 알루미늄, 니켈 또는 이들의 조합에 의하여 제조되는 호일 등이 있으며, 애노드용 집전체의 비제한적인 예로는 구리, 금, 니켈 또는 구리 합금 또는 이들의 조합에 의하여 제조되는 호일 등이 있다. 또한, 상기 집전체는 상기 물질들로 이루어진 기재들을 적층하여 사용할 수도 있다.
- [99] 상기 캐소드 및 애노드는, 활물질, 도전제, 바인더, 고비점 용제를 이용해 혼련하여 전극 합제로 한 후, 이 합제를 집전체의 동박 등에 도포하여, 건조, 가압 성형한 후, 50 내지 250°C 정도의 온도로 2시간 정도 진공 하에서 가열 처리함으로써 각각 제조될 수 있다.
- [100] 또한, 상기 캐소드의 전극층의 두께(집전체 한 면당)는 30 내지 120 μm , 또는 50 내지 100 μm 일 수 있고, 상기 애노드의 전극층의 두께는 1 내지 100 μm , 또는 3 내지 70 μm 일 수 있다. 상기 캐소드 및 애노드가 이러한 두께 범위를 만족하는 경우, 전극 재료층에서의 활물질량이 충분히 확보되어, 전지 용량이 작아지는 것을 방지할 수 있고, 사이클 특성이나 레이트 특성이 개선될 수 있다.
- [101] 또한, 상기 세퍼레이터로는 종래에 세퍼레이터로 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 부직포를 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [102] 본 발명의 리튬 이차전지는 그 외형에 제한이 없으나, 캔을 사용한 원통형, 각형, 파우치(pouch)형 또는 코인(coin)형 등이 될 수 있다.
- [103] 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.
- [104]
- [105] 비수 전해액의 제조
- [106] 실시예 1-1
- [107] 플루오로에틸렌 카보네이트(FEC), 에틸렌 카보네이트(EC), 및 메틸 프로피오네이트(MP)를 30부피%:5부피%:65부피%로 혼합하여 유기 용매 혼합액을 제조하였다. 이때, 상기 유기 용매 혼합액 중 불소의 함량은 5.4 중량%였다.
- [108] 이후, 제조된 혼합액 100 중량부 기준으로 피리미딘 1 중량부 및 1,3-프로판

설턴 3 중량부를 더 첨가하고, LiPF₆을 1M 농도가 되도록 용해시켜서 비수 전해액을 제조하였다.

[109]

[110] **실시예 1-2**

[111] 플루오로에틸렌 카보네이트(FEC), 에틸렌 카보네이트(EC), 및 메틸 프로피오네이트(MP)를 20부피%:15부피%:65부피%로 혼합한 점을 제외하고는 실시예 1-1과 동일한 방법으로 비수 전해액을 제조하였다. 이때, 상기 유기 용매 혼합액 중 불소의 함량은 3.6 중량%였다.

[112]

[113] **실시예 1-3**

[114] 플루오로에틸렌 카보네이트(FEC), 에틸렌 카보네이트(EC), 및 메틸 프로피오네이트(MP)를 10부피%:25부피%:65부피%로 혼합한 점을 제외하고는 실시예 1-1과 동일한 방법으로 비수 전해액을 제조하였다. 이때, 상기 유기 용매 혼합액 중 불소의 함량은 1.8 중량%였다.

[115]

[116] **실시예 1-4**

[117] 플루오로에틸렌 카보네이트(FEC), 에틸렌 카보네이트(EC), 및 메틸 프로피오네이트(MP)를 5부피%:30부피%:65부피%로 혼합한 점을 제외하고는 실시예 1-1과 동일한 방법으로 비수 전해액을 제조하였다. 이때, 상기 유기 용매 혼합액 중 불소의 함량은 0.9 중량%였다.

[118]

[119] **실시예 1-5**

[120] 유기 용매 혼합액으로 플루오로에틸렌 카보네이트(FEC), 에틸렌 카보네이트(EC), 2-(트리플루오로메틸)-3-에톡시도데카플루오로헥산(HFE), 및 메틸 프로피오네이트(MP)를 30부피%:5부피%:30부피%:35부피%로 혼합한 점을 제외하고는 실시예 1-1과 동일한 방법으로 비수 전해액을 제조하였다. 이때, 상기 유기 용매 혼합액 중 불소의 함량은 26.4 중량%였다.

[121]

[122] **실시예 1-6**

[123] 유기 용매 혼합액으로 플루오로에틸렌 카보네이트(FEC), 에틸렌 카보네이트(EC), 2-(트리플루오로메틸)-3-에톡시도데카플루오로헥산(HFE), 및 에틸 헵타플루오로부티레이트(ethyl heptafluorobutyrate)를 30부피%:5부피%:30부피%:35부피%로 혼합한 점을 제외하고는 실시예 1-1과 동일한 방법으로 비수 전해액을 제조하였다. 이때, 상기 유기 용매 혼합액 중 불소의 함량은 45.2 중량%였다.

[124]

[125] **비교예 1-1**

[126] 유기 용매 혼합액으로 에틸렌 카보네이트(EC), 및 메틸 프로피오네이트(MP)를

35부피%:65부피%로 혼합한 점을 제외하고는 실시예 1-1과 동일한 방법으로 비수 전해액을 제조하였다. 이때, 상기 유기 용매 혼합액 중 불소의 함량은 0 중량%였다.

[127]

[128] **비교예 1-2**

[129] 유기 용매 혼합액으로 플루오로에틸렌 카보네이트(FEC), 및 3-메톡시피플루오로(2-메틸펜탄)을 30부피%:70부피%로 혼합한 점을 제외하고는 실시예 1-1과 동일한 방법으로 비수 전해액을 제조하였다. 이때, 상기 유기 용매 혼합액 중 불소의 함량은 54.8 중량%였다. 이 경우 두 용매의 극성 차이가 너무 심하여 전해액이 균일하게 제조되지 못하고, 두 층으로 나뉘어서 버려서 리튬 이차 전지에 적용이 불가능했다.

[130]

[131] **비교예 1-3**

[132] 피리미딘 대신에 피라진(pyrazine)을 사용한 점을 제외하고는 실시예 1-1과 동일한 방법으로 비수 전해액을 제조하였다.

[133]

[134] **비교예 1-4**

[135] 피리미딘 대신에 피리다진(pyridazine)을 사용한 점을 제외하고는 실시예 1-1과 동일한 방법으로 비수 전해액을 제조하였다.

[136]

[137] **비교예 1-5**

[138] 피리미딘 대신에 이미다졸(imidazole)을 사용한 점을 제외하고는 실시예 1-1과 동일한 방법으로 비수 전해액을 제조하였다.

[139]

[140] **비교예 1-6**

[141] 유기 용매 혼합액으로 플루오로에틸렌 카보네이트(FEC), 에틸렌 카보네이트(EC), 2-(트리플루오로메틸)-3-에톡시도데카플루오로헥산(HFE), 및 에틸 헵타플루오로부티레이트(ethyl heptafluorobutyrate)를 10부피%:5부피%:30부피%:55부피%로 혼합한 점을 제외하고는 실시예 1-1과 동일한 방법으로 비수 전해액을 제조하였다. 이때, 상기 유기 용매 혼합액 중 불소의 함량은 52.6 중량%였다.

[142]

[143] **리튬 이차전지의 제조**

[144] **실시예 2-1**

[145] 케소드로 LiCoO_2 를, 애노드로 천연 흑연을 사용하여 전극을 제조한 다음, 실시예 1-1에서 제조된 비수 전해액을 주입하는 통상적인 방법으로 원통형 리튬 이차전지를 제조하였다.

[146]

- [147] **실시예 2-2**
- [148] 실시예 1-2에서 제조된 비수 전해액을 사용한 점을 제외하고는 실시예 2-1과 동일한 방법으로 원통형 리튬 이차전지를 제조하였다.
- [149]
- [150] **실시예 2-3**
- [151] 실시예 1-3에서 제조된 비수 전해액을 사용한 점을 제외하고는 실시예 2-1과 동일한 방법으로 원통형 리튬 이차전지를 제조하였다.
- [152]
- [153] **실시예 2-4**
- [154] 실시예 1-4에서 제조된 비수 전해액을 사용한 점을 제외하고는 실시예 2-1과 동일한 방법으로 원통형 리튬 이차전지를 제조하였다.
- [155]
- [156] **실시예 2-5**
- [157] 실시예 1-5에서 제조된 비수 전해액을 사용한 점을 제외하고는 실시예 2-1과 동일한 방법으로 원통형 리튬 이차전지를 제조하였다.
- [158]
- [159] **실시예 2-6**
- [160] 실시예 1-6에서 제조된 비수 전해액을 사용한 점을 제외하고는 실시예 2-1과 동일한 방법으로 원통형 리튬 이차전지를 제조하였다.
- [161]
- [162] **실시예 2-7**
- [163] 케소드로 LiCoO_2 를, 애노드로 천연 흑연을 사용하여 전극을 제조한 다음, 실시예 1-1에서 제조된 비수 전해액을 주입하는 통상적인 방법으로 코인형 리튬 이차전지를 제조하였다.
- [164]
- [165] **비교예 2-1**
- [166] 비교예 1-1에서 제조된 비수 전해액을 사용한 점을 제외하고는 실시예 2-1과 동일한 방법으로 원통형 리튬 이차전지를 제조하였다.
- [167]
- [168] **비교예 2-2**
- [169] 비교예 1-3에서 제조된 비수 전해액을 사용한 점을 제외하고는 실시예 2-6과 동일한 방법으로 코인형 리튬 이차전지를 제조하였다.
- [170]
- [171] **비교예 2-3**
- [172] 비교예 1-4에서 제조된 비수 전해액을 사용한 점을 제외하고는 실시예 2-6과 동일한 방법으로 코인형 리튬 이차전지를 제조하였다.
- [173]
- [174] **비교예 2-4**

[175] 비교예 1-5에서 제조된 비수 전해액을 사용한 점을 제외하고는 실시예 2-6과 동일한 방법으로 코인형 리튬 이차전지를 제조하였다.

[176]

[177] **비교예 2-5**

[178] 비교예 1-6에서 제조된 비수 전해액을 사용한 점을 제외하고는 실시예 2-6과 동일한 방법으로 코인형 리튬 이차전지를 제조하였다.

[179]

[180] **리튬 이차전지의 특성 평가**

[181] **고온 수명 특성 (1)**

[182] 실시예 2-1 내지 2-5, 및 비교예 2-1에서 제조된 원통형 리튬 이차전지 (전지용량 3,000mAh)를 55°C에서 0.7C의 정전류로 4.35V가 될때까지 충전하고, 이후 4.35V의 정전압으로 충전하여 충전전류가 150mA가 되면 충전을 종료하였다. 이후 10분간 방치한 다음 0.5C의 정전류로 3.0V가 될 때까지 방전하였다. 상기 충방전을 200 사이클 행한 후 전지 용량을 측정하여, 도 2에 나타내었다. 여기서 C는 암페어(A)로 표현되는 전지의 충방전 전류 속도, C-rate 를 나타내는 것으로서 통상 전지용량에 비율로 표시된다. 즉 앞서 제조된 전지들의 1C는 3A의 전류를 의미한다.

[183]

[184] **고온 수명 특성 (2)**

[185] 실시예 2-6 및 비교예 2-2 내지 2-4에서 제조된 코인형 리튬 이차전지 (전지용량 5.5mAh)를 60°C에서 1.0C의 정전류로 4.35V가 될때까지 충전하고, 이후 4.35V의 정전압으로 충전하여 충전전류가 0.275mA가 되면 충전을 종료하였다. 이후 10분간 방치한 다음 1.0C의 정전류로 3.0V가 될 때까지 방전하였다. 상기 충방전을 100 사이클 행한 후 전지 용량을 측정하여, 도 3에 나타내었다. 여기서 C는 암페어(A)로 표현되는 전지의 충방전 전류 속도, C-rate 를 나타내는 것으로서 통상 전지용량에 비율로 표시된다. 즉 앞서 제조된 전지들의 1C는 5.5mA의 전류를 의미한다.

[186]

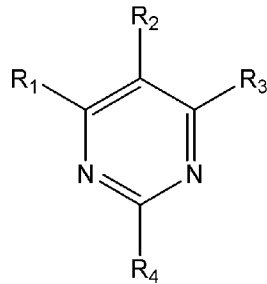
[187] 도 2를 참조하면, 피리미딘계 화합물 및 불소계 용매로서 플루오로에틸렌 카보네이트를 함께 사용한 전해액을 구비한 리튬 이차전지가 불소계 용매를 함유하지 않고 비불소계 용매인 에틸렌 카보네이트 및 메틸 프로피오네이트만을 함유한 전해액을 구비하거나, 또는 유기 용매중 불소 함량이 50 중량%를 초과하는 전해액을 구비한 리튬 이차전지 보다 고온에서 모두 뛰어난 수명 특성을 나타내고 있음을 알 수 있다.

[188] 도 3을 참조하면, 질소를 함유한 화합물 중에서도 피리미딘계 화합물이 특별한 수명 성능 향상 능력을 가지고 있다고 볼 수 있다. 이것은 피리미딘계에서의 질소의 위치가 적절하게 배분되어 있으며, 피리미딘계 화합물만이 적절한 SEI층을 형성하고 있음을 알 수 있다.

청구범위

- [청구항 1] 전해질 염 및 유기용매를 포함하는 리튬 이차전지용 비수 전해액에 있어서,
상기 비수 전해액이 하기 화학식 1로 표시되는 피리미딘계 화합물을 더 포함하고, 상기 유기 용매가 비불소계 용매 및 불소계 용매를 포함하고, 상기 유기 용매 중 불소(F)의 함량이 0.1 내지 50 중량%인 리튬 이차전지용 비수 전해액:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서, R₁, R₂, R₃ 및 R₄는 각각 독립적으로 수소, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 10의 알콕시기이다.

- [청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 피리미딘계 화합물의 함량이 상기 유기용매 100 중량부에 대하여 0.1 내지 20 중량부인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 비수 전해액.

- [청구항 3] 제1항에 있어서,
상기 피리미딘계 화합물이 피리미딘, 2-메틸 피리미딘, 4-메틸 피리미딘, 5-메틸 피리미딘, 4,6-디메틸 피리미딘, 4,6-디메톡시 피리미딘, 2-에틸 피리미딘, 4-에틸 피리미딘, 5-에틸 피리미딘, 4,6-디에틸 피리미딘, 2-메톡시 피리미딘, 4-메톡시 피리미딘, 5-메톡시 피리미딘, 2-에톡시 피리미딘, 4-에톡시 피리미딘, 및 5-에톡시 피리미딘으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 비수 전해액.

- [청구항 4] 제1항에 있어서,
상기 불소계 용매가 불소 함유 방향족계 용매, 불소 함유 환형 카보네이트계 용매, 불소 함유 선형 카보네이트계 용매, 불소 함유 에스테르계 용매, 불소 함유 에테르계 용매, 불소 함유 니트릴계 용매, 및 불소 함유 설퍼(sulfur)계 용매로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 적어도 2종 이상의 혼합물인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 비수 전해액.

- [청구항 5] 제4항에 있어서,

상기 불소 함유 방향족계 용매가 플루오로 벤젠,
 1,2-디플루오로벤젠, 1,2,3-트리플루오로벤젠,
 1,2,3,4-테트라플루오로벤젠, 펜타플루오로벤젠,
 헥사플루오로벤젠, 2-플루오로톨루엔, α,α,α -트리플루오로톨루엔,
 3-플루오로톨루엔, 4-플루오로톨루엔, 2,3-디플루오로톨루엔,
 2,4-디플루오로톨루엔, 2,5-디플루오로톨루엔,
 3-플루오로-*o*-크실렌, 4-플루오로-*o*-크실렌, 2-플루오로-*m*-크실렌,
 4-플루오로-*m*-크실렌, 및 2-플루오로-*p*-크실렌으로 이루어진
 군에서 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물인
 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 비수 전해액.

[청구항 6]

제4항에 있어서,
 상기 불소 함유 환형 카보네이트계 용매가
 플루오로에틸렌카보네이트, 디플루오로에틸렌카보네이트,
 트리플루오로에틸렌카보네이트,
 테트라플루오로에틸렌카보네이트,
 3,3,3-트리플루오로프로필렌카보네이트, 및
 1-플루오로프로필렌카보네이트로 이루어진 군에서 선택되는
 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물인 것을 특징으로 하는
 리튬 이차전지용 비수 전해액.

[청구항 7]

제4항에 있어서,
 상기 불소 함유 선형 카보네이트계 용매가
 디(2,2,2-트리플루오로에틸)카보네이트,
 2,2,2-트리플루오로에틸메틸카보네이트,
 플루오로메틸메틸카보네이트, 디플루오로메틸메틸카보네이트,
 트리플루오로메틸메틸카보네이트, 플루오로메틸에틸카보네이트,
 디플루오로메틸에틸카보네이트,
 트리플루오로메틸에틸카보네이트, 및
 1-플루오로에틸메틸카보네이트로 이루어진 군에서 선택되는
 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물인 것을 특징으로 하는
 리튬 이차전지용 비수 전해액.

[청구항 8]

제4항에 있어서,
 상기 불소 함유 에스테르계 용매가 α -플루오로- γ -부틸로락톤,
 β -플루오로- γ -부틸로락톤, α,α -디플루오로- γ -부틸로락톤,
 β,β -디플루오로- γ -부틸로락톤, α -플루오로- γ -발레로락톤,
 β -플루오로- γ -발레로락톤, α,α -디플루오로- γ -발레로락톤,
 α -플루오로- δ -발레로락톤 및 β -플루오로- δ -발레로락톤으로
 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의
 혼합물인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 비수 전해액.

- [청구항 9] 제1항에 있어서,
상기 전해질 염이 리튬염인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 비수 전해액.
- [청구항 10] 제9항에 있어서,
상기 리튬염의 음이온이 F⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻, NO₃⁻, N(CN)₂⁻, BF₄⁻, ClO₄⁻, PF₆⁻, (CF₃)₂PF₄⁻, (CF₃)₃PF₃⁻, (CF₃)₄PF₂⁻, (CF₃)₅PF⁻, (CF₃)₆P⁻, CF₃SO₃⁻, CF₃CF₂SO₃⁻, (CF₃SO₂)₂N⁻, (FSO₂)₂N⁻, CF₃CF₂(CF₃)₂CO⁻, (CF₃SO₂)₂CH⁻, (SF₅)₃C⁻, (CF₃SO₂)₃C⁻, CF₃(CF₂)₇SO₃⁻, CF₃CO₂⁻, CH₃CO₂⁻, SCN⁻ 및 (CF₃CF₂SO₂)₂N⁻로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 비수 전해액.
- [청구항 11] 제1항에 있어서,
상기 비불소계 용매가 선형 카보네이트, 환형 카보네이트, 에테르, 에스테르, 및 아미드로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 비수 전해액.
- [청구항 12] 제1항에 있어서,
상기 비수 전해액이 환형 설파이트, 포화 설통, 불포화 설통, 및 비환형 설통으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 비수 전해액.
- [청구항 13] 애노드, 캐소드, 및 상기 캐소드와 애노드 사이에 개재된 세퍼레이터로 이루어진 전극조립체 및 상기 전극 조립체에 주입된 비수 전해액을 구비하는 리튬 이차전지에 있어서, 상기 비수 전해액이 제1항 내지 제12항 중 어느 한 항의 리튬 이차전지용 비수 전해액인 리튬 이차전지.
- [청구항 14] 제13항에 있어서,
상기 애노드가 리튬 금속, 탄소재, 금속 화합물 및 이들의 혼합물을 포함하는 애노드 활물질층을 구비한 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지.
- [청구항 15] 제14항에 있어서,
상기 금속 화합물이 Si, Ge, Sn, Pb, P, Sb, Bi, Al, Ga, In, Ti, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ag, Mg, Sr, 및 Ba로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 금속 원소를 함유하는 화합물 또는 이들의 혼합물인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지.
- [청구항 16] 제13항에 있어서,
상기 캐소드가 리튬 함유 산화물을 포함하는 캐소드층을 구비하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지.
- [청구항 17] 제16항에 있어서,

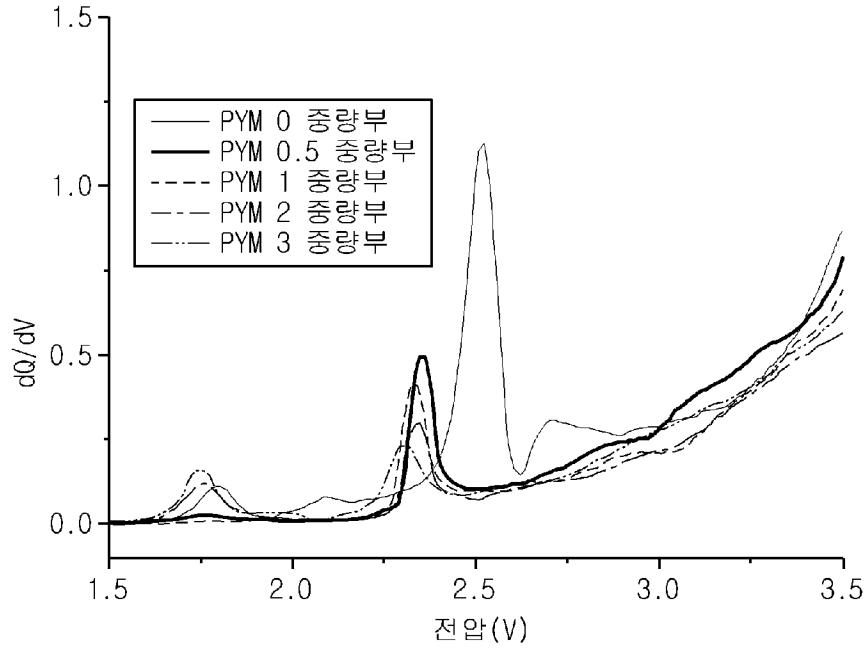
상기 리튬 함유 산화물이 리튬 함유 전이금속 산화물인 것을
특징으로 하는 리튬 이차전지.

[청구항 18]

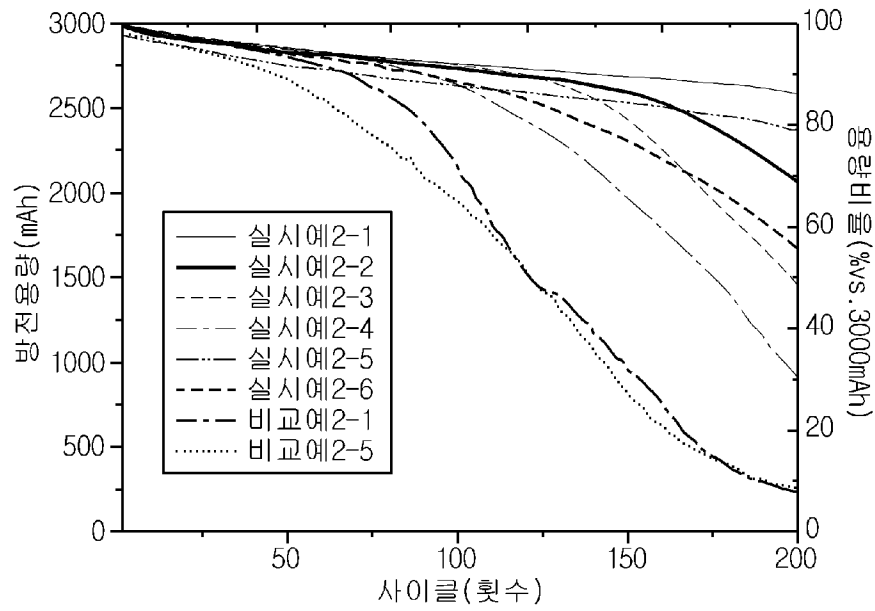
제17항에 있어서,

상기 리튬 함유 전이금속 산화물이 LiCoO_2 , LiNiO_2 , LiMnO_2 , LiMn_2O_4 , $\text{Li}(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)\text{O}_2$ ($0 < a < 1$, $0 < b < 1$, $0 < c < 1$, $a + b + c = 1$), $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$, $\text{LiCo}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$ ($0 \leq y < 1$), $\text{Li}(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)\text{O}_4$ ($0 < a < 2$, $0 < b < 2$, $0 < c < 2$, $a + b + c = 2$), $\text{LiMn}_{2-z}\text{Ni}_z\text{O}_4$, $\text{LiMn}_{2-z}\text{Co}_z\text{O}_4$ ($0 < z < 2$), LiCoPO_4 및 LiFePO_4 로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지.

[Fig. 1]



[Fig. 2]



[Fig. 3]

