



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년05월08일  
(11) 등록번호 10-2108159  
(24) 등록일자 2020년04월29일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
H01M 10/056 (2010.01) C07F 7/18 (2006.01)  
H01M 10/0569 (2010.01)  
(52) CPC특허분류  
H01M 10/056 (2013.01)  
C07F 7/1896 (2013.01)  
(21) 출원번호 10-2018-0004666  
(22) 출원일자 2018년01월12일  
심사청구일자 2018년07월26일  
(65) 공개번호 10-2018-0083274  
(43) 공개일자 2018년07월20일  
(30) 우선권주장  
1020170005600 2017년01월12일 대한민국(KR)  
(56) 선행기술조사문헌  
JP03236169 A\*  
\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자  
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  
(뒷면에 계속)  
(74) 대리인  
특허법인태평양

전체 청구항 수 : 총 6 항

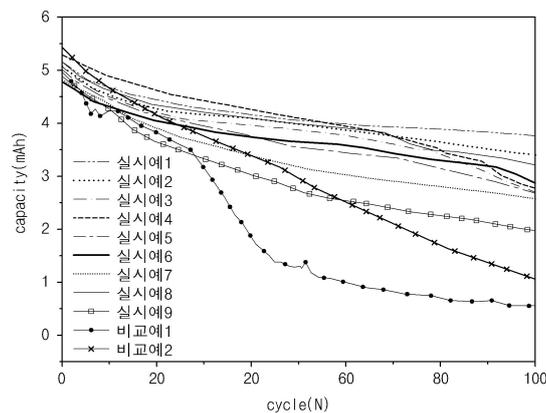
심사관 : 김은진

(54) 발명의 명칭 비수전해액 및 이를 포함하는 리튬 이차전지

(57) 요약

본 발명은 고온 및 고전압 환경에서 전해액 부반응을 억제할 수 있는 화합물을 포함하는 리튬 이차전지용 비수전해액, 및 이를 포함함으로써, 고온 및 고전압 충전 시에도 사이클 특성 및 안정성이 향상된 리튬 이차전지에 관한 것이다.

대표도 - 도1



- (52) CPC특허분류  
*H01M 10/0569* (2013.01)  
*Y02E 60/122* (2013.01)

**강유선**

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원  
내

- (72) 발명자

**김슬기**

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원  
내

**이현영**

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원  
내

---

**명세서**

**청구범위**

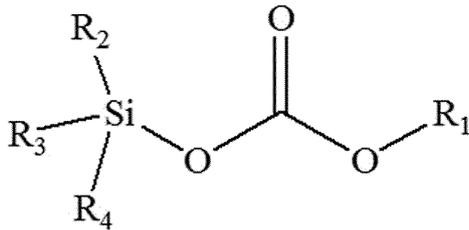
**청구항 1**

이온화 가능한 리튬염; 유기 용매; 및

첨가제로 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하고,

상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 비수전해액 전체 함량을 기준으로 0.5 중량% 내지 30 중량%로 포함되는 리튬 이차전지용 비수전해액:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

R<sub>1</sub> 내지 R<sub>4</sub>는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 6의 알킬기, 탄소수 2 내지 6의 알케닐기, 또는 -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-R<sub>5</sub>이고,

이때 R<sub>5</sub>는 탄소수 6 내지 18의 아릴기, 또는 탄소수 1 내지 2의 알킬기로 치환된 탄소수 6 내지 18의 아릴기이며,

n은 0 내지 2의 정수이다.

**청구항 2**

청구항 1에 있어서,

상기 화학식 1에서, R<sub>1</sub>은 탄소수 1 내지 6의 알킬기, 또는 -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-R<sub>5</sub>이고,

이때 R<sub>5</sub>는 탄소수 6 내지 18의 아릴기, 또는 탄소수 1 내지 2의 알킬기로 치환된 탄소수 6 내지 18의 아릴기이며, n은 0 내지 2의 정수이고,

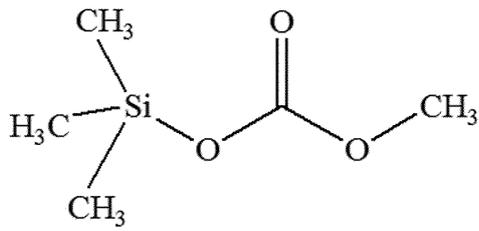
R<sub>2</sub> 내지 R<sub>4</sub>는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 6의 알킬기 또는 탄소수 2 내지 6의 알케닐기인 것인 리튬 이차전지용 비수전해액.

**청구항 3**

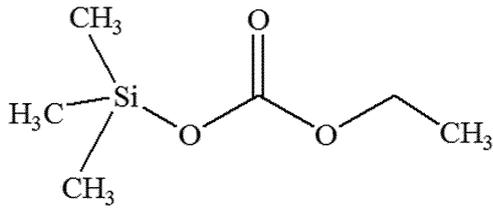
청구항 1에 있어서,

상기 화학식 1의 화합물은 하기 화학식 1a 내지 1f로 표시되는 화합물들로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나 이상의 화합물인 리튬 이차전지용 비수전해액:

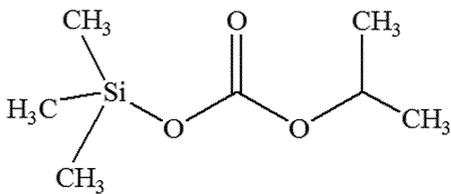
[화학식 1a]



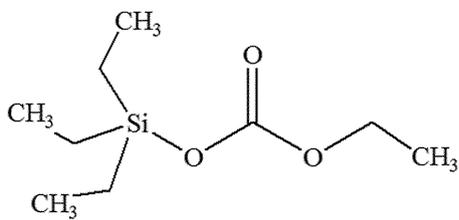
[화학식 1b]



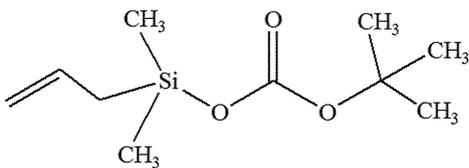
[화학식 1c]



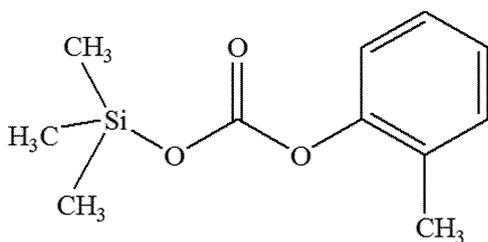
[화학식 1d]



[화학식 1e]



[화학식 1f]



**청구항 4**

청구항 3에 있어서,

상기 화학식 1의 화합물은 상기 화학식 1a 내지 화학식 1d 및 화학식 1f로 표시되는 화합물들로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나 이상의 화합물인 것인 리튬 이차전지용 비수전해액.

**청구항 5**

삭제

**청구항 6**

청구항 1 있어서,

상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 비수전해액 전체 함량을 기준으로 1 중량% 내지 30 중량%로 포함되는 것인 리튬 이차전지용 비수전해액.

**청구항 7**

음극, 양극, 상기 음극 및 양극 사이에 개재된 분리막, 및 비수전해액을 포함하며,

상기 비수전해액은 청구항 1의 리튬 이차전지용 비수전해액인 것인 리튬 이차전지.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 고전압 환경에서도 전해액 부반응이 억제되어, 전기 특성을 향상시킬 수 있는 리튬 이차전지용 비수전해액 및 이를 포함하는 리튬 이차전지에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 최근 에너지 저장 기술에 대한 관심이 갈수록 높아지고 있으며, 휴대폰, 캠코더 및 노트북 PC, 나아가서는 전기자동차까지 그 적용분야가 확대되면서 전기화학소자의 연구와 개발에 대한 노력이 점점 구체화되고 있다.

[0003] 전기화학소자는 이러한 측면에서 가장 주목받고 있는 분야이며, 그 중에서도 충방전이 가능한 이차전지에 대한 관심이 대두되고 있다. 특히, 현재 적용되고 있는 이차전지 중에서 1990년대 초에 개발된 리튬 이차전지는 작동 전압이 높고 에너지 밀도가 월등히 크다는 장점으로 각광을 받고 있다.

[0004] 리튬 이차전지는 양극, 다공성의 분리막, 및 음극이 순차적으로 적층된 전극조립체에 리튬염을 포함하는 전해액이 함침되어 있는 구조로 이루어져 있다.

[0005] 충전 시에는 양극활물질의 리튬 이온이 방출되어 음극의 활물질 층으로 삽입되고, 방전시에는 활물질 층의 리튬 이온이 방출되어 양극 활물질로 삽입되며, 전해액은 음극과 양극 사이에서 리튬 이온을 이동시키는 매질 역할을 한다.

[0006] 상기 전해액은 일반적으로 유기용매와 전해질염을 포함하는데, 예를 들면, 프로필렌카보네이트, 에틸렌카보네이트 등의 고유전성 환상 카보네이트와 디에틸카보네이트, 에틸메틸카보네이트, 디메틸카보네이트 등의 선형 카보네이트의 혼합 용매에, 리튬염을 첨가한 것이 범용되고 있다.

[0007] 상기 전해질 염으로 주로 사용되는 리튬염은 수분에 매우 민감하게 반응하기 때문에 전지의 제조 과정 중 또는 전지 내에 존재하는 수분과 반응하여 강산의 일종인 HX (X=F, Cl, Br, 또는 I)를 생성하게 된다. 특히, LiPF<sub>6</sub> 리튬염은 고온에서 불안정하므로 음이온이 열 분해되어 불산(HF)과 같은 산성 물질을 생성한다.

[0008] 이러한 산성 물질이 전지 내에 존재시 이차전지의 용량 저하, 수명 감소, 저항 증가 등 전지 특성을 열화시킬

뿐만 아니라, 전지 내부에 가스 발생을 초래하여, 리튬 이차전지의 내부 압력 상승에 따른 전지 두께 팽창 및 폭발의 원인이 되고 있다.

**선행기술문헌**

**특허문헌**

- [0009] (특허문헌 0001) 일본 특허공개공보 제2007-123097호
- (특허문헌 0002) 한국 특허공개공보 제2014-0020328호

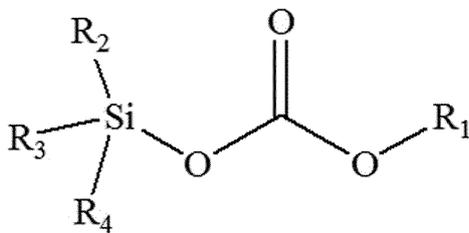
**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

- [0010] 본 발명의 제1 기술적 과제는 리튬염의 분해에 의해 발생한 부산물 생성을 억제할 수 있는 첨가제를 포함하는 리튬 이차전지용 비수전해액을 제공하는 것이다.
- [0011] 또한, 본 발명의 제2 기술적 과제는 상기 비수전해액을 포함함으로써, 고온 및 고전압 충전 시에도 사이클 특성 및 안정성이 향상된 리튬 이차전지를 제공하는 것이다.

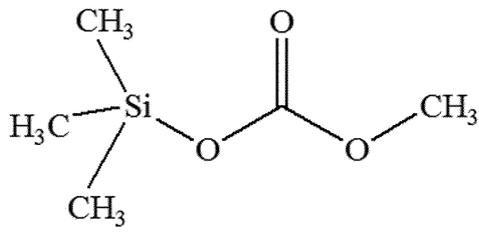
**과제의 해결 수단**

- [0012] 상기의 목적을 달성하기 위하여, 본 발명의 일 실시예에서는,
- [0013] 이온화 가능한 리튬염;
- [0014] 유기 용매; 및
- [0015] 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 비수전해액을 제공한다:
- [0016] [화학식 1]



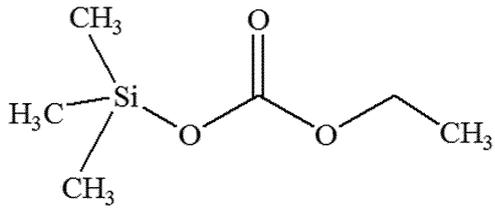
- [0017]
- [0018] 상기 화학식 1에서,
- [0019] R<sub>1</sub> 내지 R<sub>4</sub>는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 6의 알킬기, 탄소수 2 내지 6의 알케닐기, 또는 -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-R<sub>5</sub>이고,
- [0020] 이때 R<sub>5</sub>는 탄소수 6 내지 18의 아릴기, 또는 탄소수 1 내지 2의 알킬기로 치환된 탄소수 6 내지 18의 아릴기이며,
- [0021] n은 0 내지 2의 정수이다.
- [0023] 구체적으로, 상기 화학식 1에서, R<sub>1</sub>은 탄소수 1 내지 6의 알킬기, 또는 -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-R<sub>5</sub>이고, 이때 R<sub>5</sub>는 탄소수 6 내지 18의 아릴기, 또는 탄소수 1 내지 2의 알킬기로 치환된 탄소수 6 내지 18의 아릴기이며, n은 0 내지 2의 정수이며, R<sub>2</sub> 내지 R<sub>4</sub>는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 6의 알킬기 또는 탄소수 2 내지 6의 알케닐기일 수 있다.
- [0025] 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 하기 화학식 1a 내지 1f로 표시되는 화합물들로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나 이상일 수 있다.

[0026] [화학식 1a]



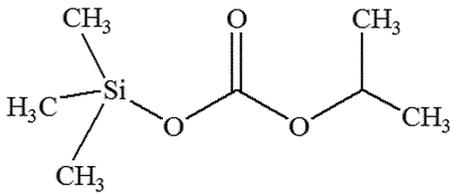
[0027]

[0029] [화학식 1b]



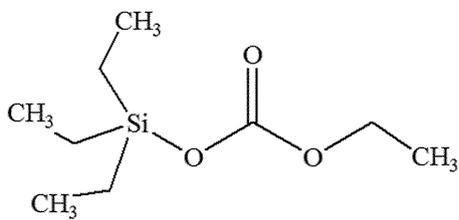
[0030]

[0032] [화학식 1c]



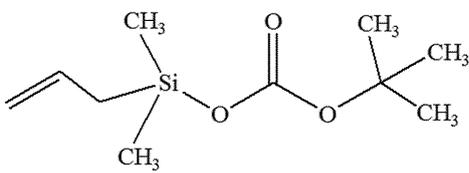
[0033]

[0035] [화학식 1d]



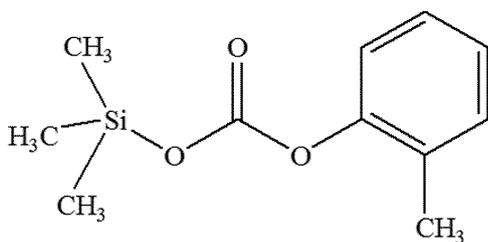
[0036]

[0038] [화학식 1e]



[0039]

[0041] [화학식 1f]



[0042]

[0044] 구체적으로, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 하기 화학식 1a 내지 화학식 1d 및 화학식 1f로 표시되는 화합물들로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나 이상일 수 있다.

[0045] 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 비수전해액 전체 중량을 기준으로 약 0.5 중량% 내지 40 중량%, 구체적으로 1 중량% 내지 30 중량%로 포함될 수 있다.

[0046] 또한, 본 발명의 일 실시예에서는

[0047] 음극, 양극, 상기 음극 및 양극 사이에 개재된 분리막, 및 비수전해액을 포함하며, 상기 비수전해액은 본 발명의 비수전해액인 리튬 이차전지를 제공한다.

**발명의 효과**

[0048] 본 발명의 일 실시예에 따르면 리튬염으로부터 발생된 부산물 생성을 억제할 수 있는 첨가제를 포함하는 비수전해액을 구비함으로써, 사이클 수명 특성 및 안정성이 향상된 리튬 이차전지를 제조할 수 있다.

**도면의 간단한 설명**

[0049] 본 명세서에 첨부되는 다음의 도면은 본 발명의 바람직한 실시예를 예시하는 것이며, 전술한 발명의 내용과 함께 본 발명의 기술 사상을 더욱 이해시키는 역할을 하는 것이므로, 본 발명은 그러한 도면에 기재된 사항에만 한정되어 해석되어서는 아니다.

도 1은 본 발명의 실험예 1에 따른 리튬 이차전지의 사이클 수명 특성을 도시한 그래프이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0050] 이하, 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.

[0051] 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.

[0053] 본 발명의 일 실시예에서는 리튬염으로부터 발생된 부산물 생성을 억제할 수 있는 첨가제를 포함하는 비수전해액을 제공하고자 한다.

[0054] 또한, 본 발명에서는 상기 비수전해액을 포함함으로써 고전압 충전에서도 사이클 특성 및 고온 저장 성능이 개선된 리튬 이차전지를 제공한다.

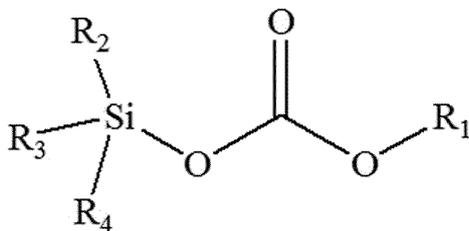
[0056] 구체적으로, 본 발명의 일 실시예에서는

[0057] 이온화 가능한 리튬염;

[0058] 유기 용매; 및

[0059] 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 리튬 이차전지용 비수전해액을 제공한다.

[0060] [화학식 1]



[0061] 상기 화학식 1에서,  
 [0062]

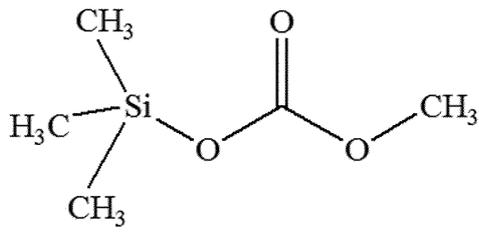
[0063] R<sub>1</sub> 내지 R<sub>4</sub>는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 6의 알킬기, 탄소수 2 내지 6의 알케닐기, 또는 -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-R<sub>5</sub>이고,

[0064] 이때 R<sub>5</sub>는 탄소수 6 내지 18의 아릴기, 또는 탄소수 1 내지 2의 알킬기로 치환된 탄소수 6 내지 18의 아릴기이

며,

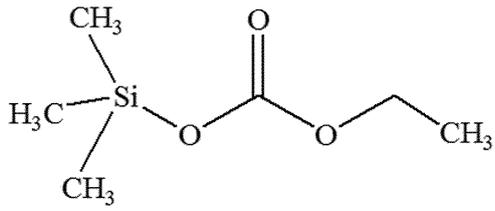
- [0065] n은 0 내지 2의 정수이다.
- [0067] 종래 리튬 이차전지용 전해액에 포함되는 리튬염은 수분에 매우 민감하게 반응하는 성분으로, 전지의 제조 과정 중 또는 전지 내에 존재하는 수분과 반응하여 강산의 일종인 HX (X=F, Cl, Br, 또는 I)와 같은 부산물을 생성한다. 특히, 리튬염 중에서 LiPF<sub>6</sub>은 고온에서 불안정하기 때문에, 열 분해 시 불산(HF)과 같은 산성 물질을 생성한다. 이러한 산성 물질이 전지 내에 존재하는 경우 부반응을 야기하여 이차전지의 특성을 열화시킨다.
- [0068] 구체적으로, 상기 HX 물질은 전지 내에서 급격한 산화 반응을 일으켜 양극 활물질로부터 금속을 용출시키거나 퇴화시킬 수 있다. 만약, 양극 활물질로부터 금속이 용출될 경우, 이들 용출된 금속이 음극에 전착되면서 부가적인 음극 피막을 형성하여 음극저항을 더욱 증가시키게 된다. 더욱이, 상기 불산(HF) 형성 과정에서 생성된 불화리튬(LiF)과 같은 부산물은 양극 표면에 흡착되어 양극 계면저항을 증가시킨다. 이러한 영향으로, 사이클 수명 특성 등과 같은 이차전지의 제반 성능이 저하될 수 있다.
- [0069] 이 밖에도, 리튬 이차 전지의 초기 충전시 카보네이트 계통의 극성 비수계 용매가 전해액 내의 리튬 이온과 반응하여 음극 표면에 고체 전해질 계면(solid electrolyte interface: SEI) 막이 형성된다. 상기 SEI 막은 음극 표면에서 카보네이트 계열 전해액의 분해를 억제하여 전지를 안정화시키는 보호막으로서의 역할을 한다. 상기 SEI 막은 전지의 충방전이 지속적으로 진행되거나, 특히 만충전 상태에서의 고온 저장시, 증가된 전기 화학적 에너지와 열 에너지에 의해 서서히 붕괴될 수 있다. 상기 SEI 막이 붕괴되는 경우, 노출된 음극활물질 표면과 전해액 용매가 반응하기 때문에, 부반응이 지속적으로 발생하게 되면서, 이로 인해 전지의 용량 저하, 수명 감소, 저항 증가 등 전지 특성의 열화 현상이 발생하게 된다.
- [0070] 상기 SEI 막은 HX(X=F, Cl, Br, 또는 I)와 같은 산성 물질에 의해 쉽게 파괴할 수 있다. 따라서, 이차전지 내에 HX 물질이 생성되는 경우, SEI 막의 지속적인 재생성이 유도되어 음극의 피막량이 증가하고, 이로 인한 음극의 계면 저항 증가가 초래될 수 있다.
- [0071] 뿐만 아니라, 발생된 HF 가스에 의해 이차 전지의 내부 압력이 상승하면서, 전지 두께를 팽창시키거나, 단락을 유발하여 안정성 저하의 원인이 되고 있다.
- [0073] 이에, 본 발명에서는 비수전해액 내에 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 첨가제로 포함함으로써, 전해액 부반응을 억제할 수 있다.
- [0074] 즉, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 카보네이트기의 산소 원자에 실리콘(Si) 원자가 결합된 Si-O 구조를 함유하고 있기 때문에, 리튬염(LiPF<sub>6</sub>)의 열 분해에 의해 생성된 불산(HF)과 치환 반응에 의한 Si-F 결합을 형성하면서 전해액 내에 존재하는 불산(HF)을 소모하게 된다. 그 결과, SEI 막의 손상이 방지되어, 음극의 피막량 증가를 억제할 수 있고, 상기 불산에 의한 급격한 산화 반응을 방지하여 양극 표면에 안정한 이온전도성 피막을 형성할 수 있으며, 양극 활물질로부터 금속 용출을 억제할 수 있다.
- [0075] 따라서, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 첨가제로 포함하는 비수전해액을 포함하는 리튬 이차전지는 고온 및 고전압하에서도 사이클 수명 특성 및 안정성 향상 효과가 개선될 수 있다.
- [0077] 상기 본 발명의 비수전해액에 포함되는 상기 화학식 1로 표시되는 화합물에서, R<sub>1</sub>은 탄소수 1 내지 6의 알킬기, 또는 -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-R<sub>5</sub>이고, 이때 R<sub>5</sub>는 탄소수 6 내지 18의 아틸기, 또는 탄소수 1 내지 2의 알킬기로 치환된 탄소수 6 내지 18의 아틸기이며, n은 0 내지 2의 정수이며, R<sub>2</sub> 내지 R<sub>4</sub>는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 6의 알킬기 또는 탄소수 2 내지 6의 알케닐기일 수 있다.
- [0078] 이때, 상기 알킬기는 메틸기, 에틸기, 또는 프로필기이고, 상기 알케닐기는 프로페닐기이며, 상기 아틸기는 페닐기, 할로페닐기, 벤질기, 할로벤질기, 톨릴기, 나프틸기, 트리할로페닐기, 트리할로메틸페닐기, 할로니트로벤질기, 안트릴기 및 페난트릴기로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나일 수 있다.
- [0079] 구체적으로, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 하기 화학식 1a 내지 1f로 표시되는 화합물들로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나 이상일 수 있다.

[0080] [화학식 1a]



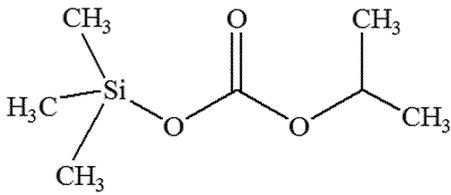
[0081]

[0083] [화학식 1b]



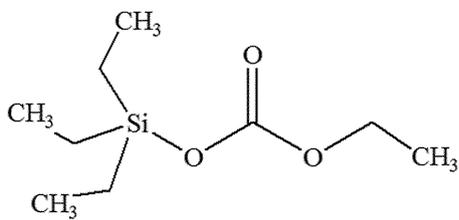
[0084]

[0086] [화학식 1c]



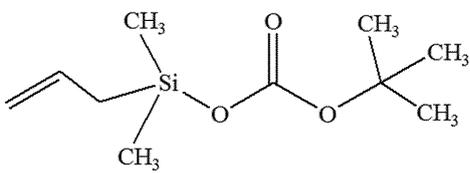
[0087]

[0089] [화학식 1d]



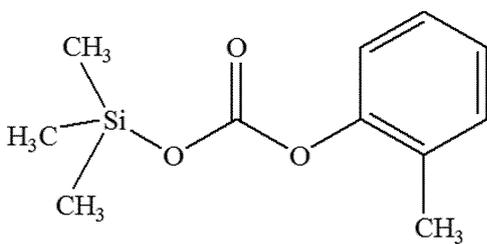
[0090]

[0092] [화학식 1e]



[0093]

[0095] [화학식 1f]



[0096]

- [0098] 보다 구체적으로, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 하기 화학식 1a 내지 화학식 1d 및 화학식 1f로 표시되는 화합물들로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나 이상일 수 있다.
- [0099] 즉, 상기 화학식 1a 내지 1f로 표시되는 화합물 중에서 화학식 1e로 표시되는 화합물의 경우, 이중 결합을 포함 하기 때문에 음극 표면에 피막을 형성할 수도 있다. 하지만, 음극 피막을 형성하는데 첨가제가 소모되면서, 양 극 쪽에서의 금속 용출 억제 효과가 감소하기 때문에 사이클 수명 특성 향상 효과가 뚜렷하게 나타나지 않을 수 있다.
- [0101] 상기 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차전지용 비수전해액에 있어서, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 비수전해액 전체 중량을 기준으로 약 0.5 중량% 내지 40 중량%, 구체적으로 1 중량% 내지 30 중량%로 포함될 수 있다. 만약, 상기 화합물의 함량이 0.5 중량% 미만이면 전해액 부반응 억제 효과가 미미하거나, 금속 용출 억제 효과가 미미할 수 있고, 화학식 1로 표시되는 화합물의 함량이 40 중량%를 초과하면 과도한 피막 형성으로 인한 저항 증가로 사이클 수명 특성이 저하될 수 있다.
- [0103] 한편, 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차전지용 전해액에 있어서, 상기 전해질 염은 리튬 이차전지용 전해액에 통상적으로 사용되는 것들이 제한 없이 사용될 수 있으며, 예를 들어 상기 리튬염의 양이온으로  $Li^+$ 를 포함 하고, 음이온으로는  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $N(CN)_2^-$ ,  $BF_4^-$ ,  $ClO_4^-$ ,  $AlO_4^-$ ,  $AlCl_4^-$ ,  $PF_6^-$ ,  $SbF_6^-$ ,  $AsF_6^-$ ,  $BF_2C_2O_4^-$ ,  $BC_4O_8^-$ ,  $PF_4C_2O_4^-$ ,  $PF_2C_4O_8^-$ ,  $(CF_3)_2PF_4^-$ ,  $(CF_3)_3PF_3^-$ ,  $(CF_3)_4PF_2^-$ ,  $(CF_3)_5PF^-$ ,  $(CF_3)_6P^-$ ,  $CF_3SO_3^-$ ,  $C_4F_9SO_3^-$ ,  $CF_3CF_2SO_3^-$ ,  $(CF_3SO_2)_2N^-$ ,  $(FSO_2)_2N^-$ ,  $CF_3CF_2(CF_3)_2CO^-$ ,  $(CF_3SO_2)_2CH^-$ ,  $(SF_5)_3C^-$ ,  $(CF_3SO_2)_3C^-$ ,  $CF_3(CF_2)_7SO_3^-$ ,  $CF_3CO_2^-$ ,  $CH_3CO_2^-$ ,  $SCN^-$  및  $(CF_3CF_2SO_2)_2N^-$ 로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 어느 하나를 들 수 있다. 구체적으로, 상기 리튬염은  $LiCl$ ,  $LiBr$ ,  $LiI$ ,  $LiClO_4$ ,  $LiBF_4$ ,  $LiB_{10}Cl_{10}$ ,  $LiPF_6$ ,  $LiCF_3SO_3$ ,  $LiCH_3CO_2$ ,  $LiCF_3CO_2$ ,  $LiAsF_6$ ,  $LiSbF_6$ ,  $LiAlCl_4$ ,  $LiAlO_4$ , 및  $LiCH_3SO_3$ 으로 이루어진 군으로부터 선택된 단일물 또는 2종 이상의 혼합물을 포함할 수 있고, 이들 외에도 리튬 이차전지의 전해액에 통상적으로 사용되는  $LiBETI$  (lithium bisperfluoroethanesulfonimide,  $LiN(SO_2C_2F_5)_2$ ),  $LiFSI$  (lithium fluorosulfonyl imide,  $LiN(SO_2F)_2$ ), 및  $LiTFSI$  (lithium (bis)trifluoromethanesulfonimide,  $LiN(SO_2CF_3)_2$ )로 나타내는 리튬 이미드염과 같은 전해질염을 제한 없이 사용할 수 있다. 구체적으로 전해질염은  $LiPF_6$ ,  $LiBF_4$ ,  $LiCH_3CO_2$ ,  $LiCF_3CO_2$ ,  $LiCH_3SO_3$ ,  $LiFSI$ ,  $LiTFSI$  및  $LiN(C_2F_5SO_2)_2$ 으로 이루어진 군으로부터 선택된 단일물 또는 2종 이상의 혼합물을 포함할 수 있다.
- [0104] 상기 전해질염은 통상적으로 사용 가능한 범위 내에서 적절히 변경할 수 있으나, 최적의 전극 표면의 부식 방지 용 피막 형성 효과를 얻기 위하여, 전해액 내에 0.8 M 내지 1.5M의 농도로 포함할 수 있다. 만약, 상기 전해질 염의 농도가 1.5M을 초과하는 경우 피막 형성 효과가 덜 할 수 있다.
- [0106] 또한, 본 발명의 리튬 이차전지용 전해액에 있어서, 상기 유기용매는 이차전지의 충방전 과정에서 산화 반응 등에 의한 분해가 최소화될 수 있고, 첨가제와 함께 목적하는 특성을 발휘할 수 있는 것이라면 제한이 없다. 예를 들면 에테르계 용매, 에스테르계 용매, 또는 아미드계 용매 등을 각각 단독으로 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있다.
- [0107] 상기 유기용매 중 에테르계 용매로는 디메틸에테르, 디에틸에테르, 디프로필 에테르, 메틸에틸에테르, 메틸프로 필 에테르 및 에틸프로필 에테르로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0108] 또한, 상기 에스테르계 용매는 환형 카보네이트 화합물, 선형 카보네이트 화합물, 선형 에스테르 화합물, 및 환 형 에스테르 화합물로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나 이상의 화합물을 포함할 수 있다.
- [0109] 이중 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)로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물이 있다.
- [0110] 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.

- [0111] 상기 선형 에스테르 화합물은 그 구체적인 예로 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, 프로필 아세테이트, 메틸 프로피오네이트, 에틸 프로피오네이트, 프로필 프로피오네이트, 및 부틸 프로피오네이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물 등이 대표적으로 사용될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0112] 상기 환형 에스테르 화합물은 그 구체적인 예로  $\gamma$ -부티로락톤,  $\gamma$ -발레로락톤,  $\gamma$ -카프로락톤,  $\sigma$ -발레로락톤,  $\epsilon$ -카프로락톤과 같은 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0113] 상기 에스테르계 용매 중에서 환형 카보네이트계 화합물은 고점도의 유기용매로서 유전율이 높아 전해질 내의 리튬염을 잘 해리시키므로 바람직하게 사용될 수 있으며, 이러한 환형 카보네이트계 화합물에 디메틸 카보네이트 및 디에틸 카보네이트와 같은 저점도, 저유전율 선형 카보네이트계 화합물 및 선형 에스테르계 화합물을 적당한 비율로 혼합하여 사용하면 높은 전기 전도율을 갖는 전해액을 만들 수 있어 더욱 바람직하게 사용될 수 있다.
- [0115] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차전지용 비수전해액은 필요에 따라서 SEI 막 형성용 첨가제를 더 포함할 수도 있다. 본 발명에서 사용 가능한 SEI막 형성용 첨가제로는 비닐렌 카보네이트, 비닐에틸렌카보네이트, 플루오로에틸렌 카보네이트, 비닐에틸렌 카보네이트, 환형 설파이트, 포화 설통, 불포화 설통, 비환형 설통 등을 각각 단독으로 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있다.
- [0116] 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 설통으로는 1,3-프로판 설통, 1,4-부탄 설통 등을 들 수 있으며, 불포화 설통으로는 에텐설통, 1,3-프로펜 설통, 1,4-부텐 설통, 1-메틸-1,3-프로펜 설통 등을 들 수 있으며, 비환형 설통으로는 디비닐설통, 디메틸 설통, 디에틸 설통, 메틸에틸 설통, 메틸비닐 설통 등을 들 수 있다.
- [0118] 또한, 본 발명의 일 실시예에서는,
- [0119] 양극, 음극, 상기 양극 및 음극 사이에 개재된 분리막 및 비수전해액을 포함하며, 상기 비수전해액으로 본 발명의 비수전해액을 포함하는 리튬 이차전지를 제공한다.
- [0120] 즉, 본 발명의 리튬 이차전지는 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 비수전해액을 포함함으로써, 고온에서도 음극이 리튬을 원활하게 흡장 및 방출함으로써 이차전지의 상온 및 고온 수명 특성 등의 제반 성능을 현저히 개선시킬 수 있다.
- [0122] 상기 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.
- [0123] 이때, 상기 양극은 양극 집전체 상에 양극활물질, 바인더, 도전제 및 용매 등을 포함하는 양극 슬러리를 코팅한 후, 건조 및 압연하여 제조할 수 있다.
- [0124] 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.
- [0125] 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,  $\text{LiMnO}_2$ ,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  등), 리튬-코발트계 산화물(예를 들면,  $\text{LiCoO}_2$  등), 리튬-니켈계 산화물(예를 들면,  $\text{LiNiO}_2$  등), 리튬-니켈-망간계 산화물(예를 들면,  $\text{LiNi}_{1-Y}\text{Mn}_Y\text{O}_2$ (여기에서,  $0 < Y < 1$ ),  $\text{LiMn}_{2-Z}\text{Ni}_Z\text{O}_4$ (여기에서,  $0 < Z < 2$ ) 등), 리튬-니켈-코발트계 산화물(예를 들면,  $\text{LiNi}_{1-Y1}\text{Co}_{Y1}\text{O}_2$ (여기에서,  $0 < Y1 < 1$ ) 등), 리튬-망간-코발트계 산화물(예를 들면,  $\text{LiCo}_{1-Y2}\text{Mn}_{Y2}\text{O}_2$ (여기에

서,  $0 < Y_2 < 1$ ),  $\text{LiMn}_{2-z_1}\text{Co}_{z_1}\text{O}_4$ (여기에서,  $0 < Z_1 < 2$ ) 등), 리튬-니켈-망간-코발트계 산화물(예를 들면,  $\text{Li}(\text{Ni}_p\text{Co}_q\text{Mn}_{r_1})\text{O}_2$ (여기에서,  $0 < p < 1$ ,  $0 < q < 1$ ,  $0 < r_1 < 1$ ,  $p+q+r_1=1$ ) 또는  $\text{Li}(\text{Ni}_{p_1}\text{Co}_{q_1}\text{Mn}_{r_2})\text{O}_4$ (여기에서,  $0 < p_1 < 2$ ,  $0 < q_1 < 2$ ,  $0 < r_2 < 2$ ,  $p_1+q_1+r_2=2$ ) 등), 또는 리튬-니켈-코발트-전이금속(M) 산화물(예를 들면,  $\text{Li}(\text{Ni}_{p_2}\text{Co}_{q_2}\text{Mn}_{r_3}\text{M}_{s_2})\text{O}_2$ (여기에서, M은 Al, Fe, V, Cr, Ti, Ta, Mg 및 Mo로 이루어지는 군으로부터 선택되고,  $p_2$ ,  $q_2$ ,  $r_3$  및  $s_2$ 는 각각 독립적인 원소들의 원자분율로서,  $0 < p_2 < 1$ ,  $0 < q_2 < 1$ ,  $0 < r_3 < 1$ ,  $0 < s_2 < 1$ ,  $p_2+q_2+r_3+s_2=1$ 이다) 등) 등을 들 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 화합물이 포함될 수 있다. 이 중에서도 전지의 용량 특성 및 안정성을 높일 수 있다는 점에서 상기 리튬 복합금속 산화물은  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiMnO}_2$ ,  $\text{LiNiO}_2$ , 리튬 니켈망간코발트 산화물(예를 들면,  $\text{Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$ ,  $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$ , 또는  $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1})\text{O}_2$  등), 또는 리튬 니켈코발트알루미늄 산화물(예를 들면,  $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05})\text{O}_2$  등) 등일 수 있으며, 리튬 복합금속 산화물을 형성하는 구성원소의 종류 및 함량비 제어에 따른 개선 효과의 현저함을 고려할 때 상기 리튬 복합금속 산화물은  $\text{Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$ ,  $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$ ,  $\text{Li}(\text{Ni}_{0.7}\text{Mn}_{0.15}\text{Co}_{0.15})\text{O}_2$  또는  $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1})\text{O}_2$  등일 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다.

[0126] 상기 양극 활물질은 양극 슬러리 중 고형분의 전체 중량을 기준으로 80 중량% 내지 99 중량%, 구체적으로 90 중량% 내지 99 중량%로 포함될 수 있다.

[0127] 이때, 상기 양극 활물질의 함량이 80 중량% 이하인 경우 에너지 밀도가 낮아져 용량이 저하될 수 있다.

[0128] 또한, 상기 바인더는 활물질과 도전재 등의 결합과 집전체에 대한 결합에 조력하는 성분으로서, 통상적으로 양극 슬러리 중 고형분의 전체 중량을 기준으로 1 내지 30 중량%로 첨가된다. 이러한 바인더의 예로는, 폴리비닐리덴플루오라이드, 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로오즈(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로오즈, 재생 셀룰로오즈, 폴리비닐피롤리돈, 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌-디엔 테르 폴리머(EPDM), 술폰화 EPDM, 스티렌-부타디엔 고무, 불소 고무, 다양한 공중합체 등을 들 수 있다.

[0129] 또한, 상기 도전재는 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 부여하는 물질로서, 양극 슬러리 중 고형분의 전체 중량을 기준으로 1 내지 20 중량%로 첨가될 수 있다.

[0130] 이러한 도전재는 그 대표적인 예로 카본블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 퍼니스 블랙, 램프 블랙, 또는 서멀 블랙 등의 탄소 분말; 결정구조가 매우 발달된 천연 흑연, 인조흑연, 또는 그래파이트 등의 흑연 분말; 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 있으며, 현재 아세틸렌 블랙 계열 도전재 (Chevron Chemical Company 제조, 덴카 블랙(Denka Singapore Private Limited 제조), 또는 Gulf Oil Company 제조), 케첸 블랙(Ketjenblack), EC 계열(Armak Company 제조), 불칸 XC-72 (Cabot Company 제조) 및 슈퍼(Super)-P(Timcal 제조) 등의 명칭으로 시판되고 있는 것을 사용할 수도 있다.

[0131] 또한, 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 10 중량% 내지 60 중량%, 바람직하게 20 중량% 내지 50 중량%가 되도록 포함될 수 있다.

[0133] 또한, 상기 음극은 예를 들어, 음극 집전체 상에 음극 활물질, 바인더, 도전재 및 용매 등을 포함하는 음극 슬러리를 코팅한 후, 건조 및 압연하여 제조할 수 있다.

[0134] 상기 음극 집전체는 일반적으로 3 내지 500 $\mu\text{m}$ 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.

[0135] 또한, 상기 음극활물질은 리튬 금속, 리튬 이온을 가역적으로 인터칼레이션/디인터칼레이션할 수 있는 탄소 물질, 금속 또는 이들 금속과 리튬의 합금, 금속 복합 산화물, 리튬을 도프 및 탈도프할 수 있는 물질, 및 전이 금속 산화물 전이 금속 산화물로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나 이상을 포함할 수 있다.

- [0136] 상기 리튬 이온을 가역적으로 인터칼레이션/디인터칼레이션할 수 있는 탄소 물질로는, 리튬 이온 이차전지에서 일반적으로 사용되는 탄소계 음극 활물질이라면 특별히 제한 없이 사용할 수 있으며, 그 대표적인 예로는 결정질 탄소, 비정질 탄소 또는 이들을 함께 사용할 수 있다. 상기 결정질 탄소의 예로는 무정형, 판상, 인편상(flake), 구형 또는 섬유형의 천연 흑연 또는 인조 흑연과 같은 흑연을 들 수 있고, 상기 비정질 탄소의 예로는 소프트 카본(soft carbon: 저온 소성 탄소) 또는 하드 카본(hard carbon), 메조페이스 피치 탄화물, 소성된 코크스 등을 들 수 있다.
- [0137] 상기 금속 또는 이들 금속과 리튬의 합금으로는 Cu, Ni, Na, K, Rb, Cs, Fr, Be, Mg, Ca, Sr, Si, Sb, Pb, In, Zn, Ba, Ra, Ge, Al 및 Sn으로 이루어진 군에서 선택되는 금속 또는 이들 금속과 리튬의 합금이 사용될 수 있다.
- [0138] 상기 금속 복합 산화물로는  $PbO$ ,  $PbO_2$ ,  $Pb_2O_3$ ,  $Pb_3O_4$ ,  $Sb_2O_3$ ,  $Sb_2O_4$ ,  $Sb_2O_5$ ,  $GeO$ ,  $GeO_2$ ,  $Bi_2O_3$ ,  $Bi_2O_4$ ,  $Bi_2O_5$ ,  $Li_xFe_2O_3(0 \leq x \leq 1)$ ,  $Li_xWO_2(0 \leq x \leq 1)$ , 및  $Sn_xMe_{1-x}Me'_yO_2$  (Me: Mn, Fe, Pb, Ge; Me': Al, B, P, Si, 주기율표의 1족, 2족, 3족 원소, 할로젠;  $0 < x \leq 1$ ;  $1 \leq y \leq 3$ ;  $1 \leq z \leq 8$ ) 로 이루어진 군에서 선택되는 것이 사용될 수 있다.
- [0139] 상기 리튬을 도프 및 탈도프할 수 있는 물질로는 Si,  $SiO_x(0 < x < 2)$ , Si-Y 합금(상기 Y는 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 13족 원소, 14족 원소, 전이금속, 희토류 원소 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 원소이며, Si은 아님), Sn,  $SnO_2$ , Sn-Y(상기 Y는 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 13족 원소, 14족 원소, 전이금속, 희토류 원소 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 원소이며, Sn은 아님) 등을 들 수 있고, 또한 이들 중 적어도 하나와  $SiO_2$ 를 혼합하여 사용할 수도 있다. 상기 원소 Y로는 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, Ti, Ge, P, As, Sb, Bi, S, Se, Te, Po, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.
- [0140] 상기 전이 금속 산화물로는 리튬 함유 티타늄 복합 산화물(LTO), 바나듐 산화물, 리튬 바나듐 산화물 등을 들 수 있다.
- [0141] 상기 음극 활물질은 음극 슬러리 중 고형분의 전체 중량을 기준으로 80 중량% 내지 99 중량%로 포함될 수 있다.
- [0142] 또한, 상기 바인더는 도전재, 활물질 및 집전체 간의 결합에 조력하는 성분으로서, 통상적으로 음극 슬러리 중 고형분의 전체 중량을 기준으로 1 내지 30 중량%로 첨가된다. 이러한 바인더의 예로는, 폴리비닐리덴플루오라이드, 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로오즈(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로오즈, 재생 셀룰로오즈, 폴리비닐피롤리돈, 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌-디엔 폴리머(EPDM), 숄론화-EPDM, 스티렌-부타디엔 고무, 불소 고무, 이들의 다양한 공중합체 등을 들 수 있다.
- [0143] 또한, 상기 도전재는 음극 활물질의 도전성을 더욱 향상시키기 위한 성분으로서, 음극 슬러리 중 고형분의 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.
- [0144] 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 75 중량%, 바람직하게 50 중량% 내지 65 중량%가 되도록 포함될 수 있다.
- [0146] 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 고용점의 유리 섬유, 폴리에틸렌테레프탈레이트 섬유 등으로 된 부직포를 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0147] 본 발명의 리튬 이차전지의 외형은 특별한 제한이 없으나, 캔을 사용한 원통형, 각형, 파우치(pouch)형 또는 코인(coin)형 등이 될 수 있다.

- [0149] 이하, 본 발명을 구체적으로 설명하기 위해 실시예를 들어 상세하게 설명한다. 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.
- [0151] **실시예**
- [0152] **실시예 1.**
- [0153] (비수전해액 제조)
- [0154] 1M LiPF<sub>6</sub>가 용해된 비수계 유기용매 (플루오로에틸렌 카보네이트 (FEC):프로필렌 카보네이트 (PC):에틸렌카보네이트 (EMC)30:10:60 부피비) 99g에 상기 화학식 1a로 표시되는 화합물 1g 첨가하여 본 발명의 비수전해액을 제조하였다.
- [0156] (양극 제조)
- [0157] N-메틸-2-피롤리돈 (NMP) 100g에 양극 활물질 입자로 리튬 코발트 복합산화물 (LiCo<sub>2</sub>), 도전제로 카본 블랙 및 바인더로 폴리비닐리덴플루오라이드를 90:5:5 (wt%)의 비율로 혼합한 양극 활물질 슬러리 40g을 혼합하여 양극 활물질 슬러리를 제조하였다. 상기 양극 활물질 슬러리를 두께가 100 $\mu$ m인 양극 집전체 (Al 박막)에 도포하고, 건조하고 롤 프레스(roll press)를 실시하여 양극을 제조하였다.
- [0159] (음극 제조)
- [0160] N-메틸-2-피롤리돈 (NMP) 100g에 음극 활물질로 천연 흑연, 바인더로 폴리비닐리덴플루오라이드, 도전제로 카본 블랙을 95:2:3 (wt%)의 비율로 혼합한 음극 활물질 슬러리 80g을 혼합하여 음극 활물질 슬러리를 제조하였다. 상기 음극 활물질 슬러리를 두께가 90 $\mu$ m인 음극 집전체 (Cu 박막)에 도포하고, 건조하고 롤 프레스(roll press)를 실시하여 음극을 제조하였다.
- [0162] (이차전지 제조)
- [0163] 전술한 방법으로 제조한 양극과 음극을 폴리에틸렌 다공성 필름과 함께 적층하여 통상적인 방법으로 코인형 전지를 제조한 후, 상기 제조된 비수전해액을 주액하여 리튬 이차전지(전지용량 5.5 mAh)를 제조하였다.
- [0165] **실시예 2.**
- [0166] 비수전해액 제조 시에, 상기 화학식 1a의 화합물 대신 화학식 1b의 화합물을 포함하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 전해액 및 이를 포함하는 이차전지를 제조하였다.
- [0168] **실시예 3.**
- [0169] 비수전해액 제조 시에, 상기 화학식 1a의 화합물 대신 화학식 1c의 화합물을 포함하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 전해액 및 이를 포함하는 이차전지를 제조하였다.
- [0171] **실시예 4.**
- [0172] 비수전해액 제조 시에, 상기 화학식 1a의 화합물 대신 화학식 1d의 화합물을 포함하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 전해액 및 이를 포함하는 이차전지를 제조하였다.
- [0174] **실시예 5.**
- [0175] 비수전해액 제조 시에, 상기 화학식 1a의 화합물 대신 화학식 1e의 화합물을 포함하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 전해액 및 이를 포함하는 이차전지를 제조하였다.
- [0177] **실시예 6.**
- [0178] 비수전해액 제조 시에, 상기 화학식 1a의 화합물 대신 화학식 1f의 화합물을 포함하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 전해액 및 이를 포함하는 이차전지를 제조하였다.
- [0180] **실시예 7.**
- [0181] 비수전해액 제조 시에, 비수계 유기용매 60g에 상기 화학식 1a의 화합물을 40g을 포함하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 전해액 및 이를 포함하는 이차전지를 제조하였다.

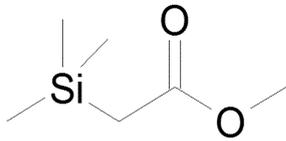
[0183] **실시예 8.**  
 [0184] 비수전해액 제조 시에, 비수계 유기용매 99.5g에 상기 화학식 1a의 화합물을 0.5g을 포함하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 전해액 및 이를 포함하는 이차전지를 제조하였다.

[0186] **실시예 9.**  
 [0187] 비수전해액 제조 시에, 비수계 유기용매 55g에 상기 화학식 1a의 화합물을 45g을 포함하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 전해액 및 이를 포함하는 이차전지를 제조하였다.

[0189] **비교예 1**  
 [0190] 비수전해액 제조 시에, 상기 화학식 1a의 화합물을 첨가하지 않는 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 전해액 및 이를 포함하는 이차전지를 제조하였다.

[0192] **비교예 2**  
 [0193] 비수전해액 제조 시에, 상기 화학식 1a의 화합물 대신 하기 화학식 2의 화합물을 첨가하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 전해액 및 이를 포함하는 이차전지를 제조하였다.

[0194] [화학식 2]



[0195] **실험예**

[0198] **실험예 1: 사이클 수명 특성 평가**

[0199] 실시예 1 내지 9에서 제조된 이차전지와 비교예 1 및 2에서 제조된 이차전지를 60℃에서 0.7C 정전류로 4.35V가 될 때까지 충전하고, 이후 4.35V의 정전압으로 충전하여 충전 전류가 0.275 mA가 되면 충전을 종료하였다. 이후, 10분간 방치한 다음 0.5C 정전류로 3.0V가 될 때까지 방전하였다. 상기 충방전을 100 사이클 실시한 다음, 전지 용량을 측정하여 도 1에 나타내었다.

[0200] 한편, 상기 C는 ampere(A)로 표현되는 전지의 충방전 전류 속도, C-rate를 나타내는 것으로서 통상 전지 용량의 비율로 표시되는데, 1C는 5.5mA 전류를 의미한다.

[0201] 도 1에 나타낸 바와 같이, 실시예 1 내지 9에서 제조된 전지는 비교예 1 및 2에서 제조된 이차전지에 비하여 사이클 수명 특성이 우수한 것을 알 수 있다.

[0202] 한편, 첨가제가 과량 포함된 비수전해액을 구비한 실시예 9의 이차전지의 경우, 비교예 1 및 2의 이차전지에 비하여 100 사이클 후 사이클 용량 특성을 향상된 반면에, 비수전해액 내의 저항 증가로 인하여 실시예 1 내지 8의 이차전지에 비해서는 사이클 용량 특성이 열화된 것을 알 수 있다.

[0204] **실험예 2: Co 이온 용출 평가**

[0205] 상기 실험예 1에서 고온수명 특성 평가를 거친 실시예 1 내지 9에서 제조된 이차전지와 비교예 1 및 2에서 제조된 이차전지를 분해한 후, 사용된 분리막에 대해 ICP (Inductively Coupled Plasma) 분석 방법을 사용하여, 양극으로부터 Co 이온의 용출 정도를 측정하였다.

[0206] 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

	비수계 유기용매		첨가제		Co (ppm)
	종류 (부피비)	첨가량 (g)	화학식	첨가량 (g)	
실시예 1	FEC:PC:EMC=30:10:60	99	1a	1	54
실시예 2	FEC:PC:EMC=30:10:60	99	1b	1	50
실시예 3	FEC:PC:EMC=30:10:60	99	1c	1	62
실시예 4	FEC:PC:EMC=30:10:60	99	1d	1	45
실시예 5	FEC:PC:EMC=30:10:60	99	1e	1	51
실시예 6	FEC:PC:EMC=30:10:60	99	1f	1	58
실시예 7	FEC:PC:EMC=30:10:60	60	1a	40	33
실시예 8	FEC:PC:EMC=30:10:60	99.5	1a	0.5	65
실시예 9	FEC:PC:EMC=30:10:60	55	1a	45	31
비교예 1	FEC:PC:EMC=30:10:60	100	-	-	375
비교예 2	FEC:PC:EMC=30:10:60	99	2	1	318

[0207]

[0209]

상기 표 1에 나타난 바와 같이, 실시예 1 내지 9의 이차전지는 양극으로부터 용출된 Co 농도가 모두 65ppm 이하로 낮은 것을 알 수 있다.

[0210]

반면, 비교예 1의 이차전지는 375 ppm 이고, 비교예 2의 이차전지는 318 ppm으로 높은 것을 알 수 있다. 즉, 본 발명의 비수전해액을 포함하는 이차전지의 경우, 전해액 내에 존재하거나 발생된 HF 양이 감소되어, 양극 표면에 안정한 피막을 형성할 수 있고, 이에 따라 전극(양극)으로부터의 금속 용출이 억제되었다는 것을 확인할 수 있다.

도면

도면1

