

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2016년 4월 7일 (07.04.2016)



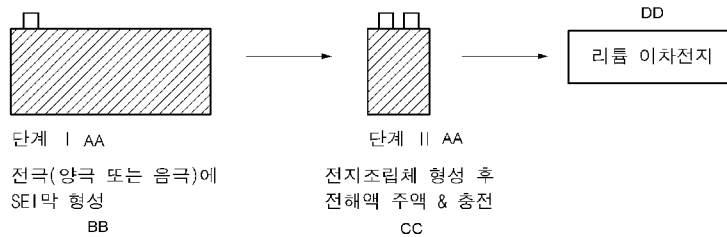
(10) 국제공개번호
WO 2016/052881 A1

- (51) 국제특허분류:
H01M 10/058 (2010.01) H01M 10/44 (2006.01)
H01M 10/052 (2010.01) H01M 2/10 (2006.01)
H01M 10/0567 (2010.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2015/009527
- (22) 국제출원일: 2015년 9월 10일 (10.09.2015)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2014-0131746 2014년 9월 30일 (30.09.2014) KR
10-2015-0124201 2015년 9월 2일 (02.09.2015) KR
- (71) 출원인: 주식회사 엘지화학 (LG CHEM, LTD.)
[KR/KR]; 07336 서울시 영등포구 여의대로 128, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 유성훈 (YU, Sung Hoon); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원 내, Daejeon (KR). 강유선 (KANG, Yoo Sun); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원 내, Daejeon (KR). 이경미 (LEE, Kyung Mi); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원 내, Daejeon (KR).
- (74) 대리인: 특허법인 태평양 (BAE, KIM & LEE IP GROUP); 06626 서울시 서초구 강남대로 343, 11층, 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, BN, 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, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, 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, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[다음 쪽 계속]

(54) Title: LITHIUM SECONDARY BATTERY MANUFACTURING METHOD

(54) 발명의 명칭 : 리튬 이차전지의 제조방법



AA ... Step
 BB ... Formation of SEI membrane on electrode (anode or cathode)
 CC ... Injection and charging of electrolyte after formation of battery assembly
 DD ... Lithium secondary battery

(57) Abstract: The present invention provides a lithium secondary battery manufacturing method comprising: a pretreatment step of forming a solid electrolyte interphase (SEI) membrane on an electrode by immersing the electrode in an SEI membrane formation composition containing a lithium salt, a non-aqueous organic solvent, and an SEI membrane formation agent capable of forming the SEI membrane by means of an electrochemical oxidation reaction or an electrochemical reduction reaction, and then applying voltage to the composition; and a step of using the electrode, having the SEI membrane formed thereon, so as to manufacture a battery assembly, putting the battery assembly into a battery case, and performing, at least once, a combined step of electrolyte injection and charging. According to the manufacturing method, the SEI membrane is formed on the electrode in advance by the electrode pretreatment, the electrode having the SEI membrane formed thereon is put into the battery case, and the electrolyte is injected, at least once, into the case in steps, and thus the output characteristics and lifetime characteristics of a lithium secondary battery can be further improved.

(57) 요약서:

[다음 쪽 계속]



WO 2016/052881 A1

**공개:**

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

본 발명은 리튬염, 비수계 유기용매 및 전기 화학적 산화 또는 환원 분해반응에 의해 SEI(solid electrolyte interphase) 막 형성이 가능한 SEI 막 형성제를 포함하는 SEI 막 형성용 조성물에, 전극을 함침시킨 후 전압을 인가하여 전극 상에 SEI 막을 형성하는 전처리 단계, 및 상기 SEI 막이 형성된 전극을 이용하여 전지 조립체를 제조한 후, 이를 전지 케이스에 넣고, 전해액 주액 및 충전의 조합 공정을 1 회 이상 수행하는 단계를 포함하는 리튬 이차전지의 제조방법을 제공한다. 상기 제조방법에 따르면, 전극의 전처리에 의해 전극 상에 SEI 막을 미리 형성한 후, 상기 SEI 막이 형성된 전극을 전지 케이스에 넣고 1 회 이상 전해액을 단계별 주액함으로써, 리튬 이차전지의 출력 특성과 수명 특성을 더욱 향상시킬 수 있다.

명세서

발명의 명칭: 리튬 이차전지의 제조방법

기술분야

[1] 관련출원과의 상호인용

[2] 본 출원은 2014년 9월 30일자 한국특허출원 제2014-0131746호 및 2015년 9월 2일자 한국특허출원 제2015-0124201호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국특허출원의 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.

[3] 기술분야

[4] 본 발명은 리튬 이차전지의 출력 특성과 수명 특성을 동시에 향상시킬 수 있는 리튬 이차전지의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

[5] 최근 정보 통신 산업의 발전에 따라 전자 기기가 소형화, 경량화, 박형화 및 휴대화되고 있다. 그 결과, 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.

[6] 리튬 이차전지는 양극, 음극 및 상기 양극과 음극 사이에 리튬 이온의 이동 경로를 제공하는 전해액과 분리막으로 구성되는 전지로서, 리튬 이온이 상기 양극 및 음극에서 흡장 및 방출될 때의 산화, 환원 반응에 의해 전기에너지를 생성한다.

[7] 리튬 이차전지의 평균 방전 전압은 약 3.6V 내지 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 0V 내지 4.2V에서 전기화학적으로 안정한 전해액 조성이 필요하다.

[8] 리튬 이차전지의 초기 충전시, 리튬 금속 산화물 등의 양극 활물질로부터 나온 리튬 이온은 흑연계 등의 음극 활물질로 이동하여, 음극 활물질의 층간에 삽입된다. 이때, 리튬은 반응성이 강하므로 흑연계 등의 음극 활물질 표면에서 전해액과 음극 활물질을 구성하는 탄소가 반응하여 Li_2CO_3 , Li_2O 또는 LiOH 등의 화합물을 생성한다. 이들 화합물은 흑연계 등의 음극 활물질의 표면에 일종의 SEI(Solid Electrolyte Interface, 고체 전해질 계면) 막을 형성하게 된다.

[9] SEI 막은 이온 터널의 역할을 수행하여 리튬 이온만을 통과시킨다. SEI 막은 이러한 이온 터널의 효과로서, 전해액 중에서 리튬 이온과 함께 이동하는 분자량이 큰 유기 용매 분자가 음극 활물질의 층간에 삽입되어 음극 구조가 파괴되는 것을 막아준다. 따라서, 전해액과 음극 활물질의 접촉을 방지함으로써 전해액의 분해가 발생하지 않고, 전해액 중의 리튬 이온의 양이 가역적으로

유지되어 안정적인 충방전이 유지된다고 보고되어 왔다.

[10] 그러나, 전해액에 포함되는 첨가제 또는 유기 용매로 인해 리튬 이차전지의 SEI 막이 불안정할 수 있고, SEI 막이 안정적으로 형성되더라도 잔류하는 첨가제의 분해로 가스가 발생하는 문제가 있다.

[11] 또한, 저온에서 유기 용매의 점도의 증가를 최소화하고, 리튬 이온의 이동성을 향상시킴으로써, 고온 저장성 및 저온 출력 특성을 향상시킬 수 있는 이미드계 염을 사용하는 경우에도, 부식의 우려로 인해 리튬 이차전지에 사용하는데 큰 제한이 있다.

[12] 따라서, 견고하고 균일한 SEI 막을 형성하면서, 선택적으로 전해액을 선정하여 사용하면, 리튬 이차전지의 출력 특성 및 수명 특성을 개선할 수 있는 방법이 절실히 요구되고 있는 실정이다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[13] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 전처리 공정에 의해 SEI 막이 형성된 전극을 제조한 후, 상기 전극을 포함하는 전지 조립체를 전지 케이스에 넣고, 전해액을 주액함으로써, 리튬 이차전지의 출력 특성과 수명 특성을 동시에 향상시킬 수 있는 리튬 이차전지의 제조방법을 제공하는 것이다.

과제 해결 수단

[14] 상기와 같은 목적을 달성하기 위하여, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 리튬염, 비수계 유기용매 및 전기 화학적 산화 또는 환원 분해반응에 의해 고체 전해질 계면(solid electrolyte interphase, SEI) 막 형성이 가능한 SEI 막 형성제를 포함하는 SEI 막 형성용 조성물에, 전극을 함침시킨 후 전압을 인가하여 상기 전극 상에 SEI 막을 형성하는 전처리 단계; 및 상기 SEI 막이 형성된 전극을 이용하여 전지 조립체를 제조한 후, 이를 전지 케이스에 넣고, 전해액 주액 및 충전의 조립 공정을 1회 이상 수행하는 단계를 포함하는 리튬 이차전지의 제조방법을 제공한다.

[15] 본 발명의 다른 일 실시예에 따르면, 상기 제조방법에 의해 제조된 리튬 이차전지를 제공한다.

[16] 더 나아가, 본 발명의 또 다른 일 실시예에 따르면, 상기한 리튬 이차전지를 단위셀로 포함하는 전지모듈 및 이를 포함하는 전지팩이 제공된다.

[17] 기타 본 발명의 실시예들의 구체적인 사항은 이하의 상세한 설명에 포함되어 있다.

발명의 효과

[18] 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차전지의 제조방법에 따르면, 전극의 전처리에 의해 전극 상에 SEI 막을 미리 형성한 후, 상기 SEI 막이 형성된 전극을 포함하는 전지 조립체를 전지 케이스에 넣고 1회 이상 전해액을 단계별 주액함으로써, 리튬 이차전지의 출력 특성과 수명 특성을 더욱 향상시킬 수

있다.

- [19] 또한, 상기 SEI 막 형성에 필요한 첨가제를 전처리 단계에서 소량으로만 사용함으로써 고가의 첨가제 사용량을 줄일 수 있고, 전지 케이스 내에서 발생하는 가스(gas) 방출이 용이하고, 전해액의 단계별 주액에 의해 다양한 전해액을 선택적으로 사용할 수 있으므로, 종래의 리튬염 및 첨가제 사용으로 인한 한계를 극복하여 리튬 이차전지의 성능을 더욱 향상시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [20] 본 명세서에 첨부되는 다음의 도면들은 본 발명의 바람직한 실시예를 예시하는 것이며, 전술한 발명의 내용과 함께 본 발명의 기술사상을 더욱 이해시키는 역할을 하는 것이므로, 본 발명은 그러한 도면에 기재된 사항에만 한정되어 해석되어서는 아니 된다.
- [21] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차전지의 제조 방법을 도시한 플로우 차트이다.
- [22] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차전지의 제조 방법에 있어서, 단계 II의 전해액 주액 및 충전 단계를 도시한 플로우 차트이다.
- [23] 도 3은 실시예 1과 2, 및 비교예 1과 4에서 제조된 리튬 이차전지의 출력 특성 실험 결과 그래프이다.
- [24] 도 4는 실시예 1 내지 5, 및 비교예 1 내지 4에서 제조된 리튬 이차전지의 수명 특성 실험 결과 그래프이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [25] 이하, 본 발명에 대한 이해를 돕기 위해 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.
- [26] 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.
- [27] 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차전지용 전극의 제조 방법은, 리튬염, 비수계 유기용매 및 전기화학적 산화-환원 분해반응에 의해 SEI 막을 형성하는 SEI 막 형성제를 포함하는 SEI 막 형성용 조성물에, 전극을 함침시킨 후, 전압을 인가하여 전극 상에 SEI 막을 형성하는 전처리 단계(단계 I); 및 상기 SEI 막이 형성된 전극을 이용하여 전지 조립체를 제조한 후, 이틀전지 조립체 전지 케이스에 넣고, 전해액 주액 및 충전의 공정을 1회 이상 수행하는 단계(단계 II)를 포함한다.
- [28] 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차전지의 제조방법에 따르면, 전극의 전처리에 의해 전극 상에 SEI 막을 미리 형성한 후, 상기 SEI 막이 형성된 전극을 전지 케이스에 넣고 1회 이상 전해액을 단계별 주액함으로써, 리튬 이차전지의 출력 특성과 수명 특성을 더욱 향상시킬 수 있다.

- [29] 또한, 상기 SEI 막 형성에 필요한 첨가제를 전처리 단계에서 소량으로만 사용함으로써 고가의 첨가제 사용량을 줄일 수 있고, 전지 케이스 내에서 발생하는 가스 방출이 용이하고, 전해액의 단계별 주액에 의해 다양한 전해액을 선택적으로 사용할 수 있으므로, 종래의 리튬염 및 첨가제 사용으로 인한 한계를 극복하여 리튬 이차전지의 성능을 더욱 향상시킬 수 있다.
- [30] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차전지의 제조 방법을 도시한 플로우 차트이다. 도 1은 본 발명을 설명하기 위한 일 예일 뿐 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.
- [31] 이하 도 1을 참조하여 각 단계 별로 보다 상세히 설명하며, 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 리튬 이차전지의 제조방법에 있어서, 상기 단계 I은 이차전지 제조의 전처리 단계로서, SEI 막 형성을 조성물을 이용하여 전극 상에 SEI 막을 형성하는 단계를 포함할 수 있다.
- [32] 즉, 상기 단계 I은 전기 화학적 산화 또는 환원 분해반응에 의해 SEI 막 형성이 가능한 동시에, 전해액에 대한 젖음성이 우수하여 SEI 막을 용이하게 형성할 수 있는 SEI 막 형성제를 포함하는 SEI 막 형성용 조성물에 전극, 즉 음극 또는 양극을 넣고 전압을 인가하여 전기 화학적 반응을 수행함으로써, 상기 양극 또는 음극 상에 SEI 막을 형성하는 단계이다.
- [33] 일반적으로 리튬 이차전지에 사용하는 전극의 경우 친유성이 강하므로, 친수성(hydrophilic property)인 전해액에 대한 젖음성(wetting)이 좋지 못하다. 이렇게 전극에 전해액이 충분히 젖지 않은 상태에서 전지의 활성화 작업이 진행될 경우, 전극의 SEI 막이 제대로 형성되지 않아 전지의 수명 특성이 저하되는 문제가 있다.
- [34] 이에 대해, 본 발명에서는 전해액에 대한 젖음성을 향상시킬 수 있는 SEI 막 형성용 조성물을 사용하여 전극 전처리를 수행함으로써, 우수한 젖음성으로 전극 상에 SEI 막을 미리 충분히 형성시킬 수 있다.
- [35] 상기 SEI 막 형성용 조성물은 전극 상에 SEI 막을 형성할 수 있는 화합물을 포함하는 용액이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 구체적으로는 SEI 막 형성제, 리튬염, 및 비수성 유기 용매를 포함할 수 있다.
- [36] 상기 SEI 막 형성용 조성물의 제조에 사용가능한 리튬염은 리튬 이온의 공급원으로서, 리튬 이온을 제공할 수 있는 화합물이라면 특별한 제한없이 사용가능하다. 구체적으로 상기 리튬염으로는 LiPF_6 , LiAsF_6 , LiCF_3SO_3 , LiBF_4 , LiBF_6 , LiSbF_6 , LiAlO_4 , LiAlCl_4 , LiSO_3CF_3 또는 LiClO_4 등을 들 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물을 사용할 수 있다.
- [37] 또, 상기 리튬염은 SEI 막 형성용 조성물 중에 0.5mol/l 내지 2mol/l의 농도로 포함될 수 있다. 상기 리튬염의 농도가 0.5mol/l 미만일 경우 공급되는 리튬 이온 양이 충분하지 않고, 2mol/l를 초과하는 경우 SEI 막 형성용 조성물의 점도가 증가하여 SEI 막 형성성이 저하될 우려가 있다. 이와 같은 SEI 막내 리튬 이온의 전도도 및 SEI 막 형성성을 고려할 때, 상기 리튬염은 보다 구체적으로 상기 SEI

막 형성용 조성물 내에 0.5mol/l 내지 1.6mol/l의 농도로 포함될 수 있다.

- [38] 통상 리튬염 및 비수계 유기용매를 포함하는 전해액의 전기화학적 산화 환원 반응에 의해서도 SEI 막이 형성될 수 있다. 그러나, 이와 같이 비수계 유기용매의 분해에 의해 형성되는 SEI 막은 두껍고 저항이 크다.
- [39] 이에 대해 본 발명에서는, SEI 막 형성용 첨가제를 사용함으로써, 형성되는 SEI 막의 두께는 감소시키되 치밀도는 높임으로써 SEI 막 내 저항이 감소되는 등, 보다 개질된 특성을 갖는 SEI 막을 형성할 수 있다.
- [40] 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차전지의 제조방법에 있어서, 상기 SEI 막 형성용 조성물의 제조에 사용가능한 SEI 막 형성제는, 전기 화학적 산화 또는 환원 분해반응에 의해 SEI 막 형성이 가능한 화합물로서, 구체적으로는 불포화 결합을 포함하는 환형 카보네이트계 화합물; 할로젠 원자를 포함하는 환형 또는 사슬형 카보네이트계 화합물; 옥살라토 착물을 음이온으로 포함하는 리튬염; 이미드계 리튬염; 플루오로포스페이트계 리튬염; 플루오로보레이트계 리튬염; 분자내 질소원자를 2개 이상 포함하는 6원 방향족 헤테로 고리 화합물; 설튼계 화합물; 또는 아크릴레이트계 화합물 등일 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물을 사용할 수 있다. 본 발명에 있어서, 특별한 언급이 없는 한, 상기 SEI 막 형성제는 이하에서 설명하는 SEI 막 형성용 조성물의 제조에 사용되는 리튬염 및 비수성 유기용매와는 상이한 화합물이다.
- [41] 상기 SEI 막 형성제에 있어서, 불포화 결합을 포함하는 환형 카보네이트계 화합물은, 구체적으로, 비닐렌 카보네이트(vinylene carbonate), 메틸비닐렌 카보네이트(methyl vinylene carbonate), 에틸 비닐렌 카보네이트(ethyl vinylene carbonate), 프로필 비닐렌 카보네이트(propyl vinylene carbonate), 디메틸 비닐렌 카보네이트(dimethyl vinylene carbonate), 또는 비닐렌 에틸렌 카보네이트(vinylene ethylene carbonate) 등과 같은 비닐렌 카보네이트계 화합물; 또는 비닐 에틸렌 카보네이트 등과 같은 비닐에틸렌 카보네이트계 화합물일 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물을 사용할 수 있다.
- [42] 또, 상기 SEI 막 형성제에 있어서, 할로젠 원자를 포함하는 환형 또는 사슬형 카보네이트계 화합물은 구체적으로, 플루오로 에틸렌 카보네이트 또는 디플루오로 에틸렌 카보네이트 등과 같이 분자내 할로젠 원자를 1 이상 포함하는 환형 카보네이트계 화합물; 및 플루오로메틸메틸 카보네이트 또는 비스(플루오로메틸)카보네이트 등과 같이 분자내 할로젠 원자를 1 이상 포함하는 사슬형 카보네이트계 화합물일 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물을 사용할 수 있다.
- [43] 또, 상기 SEI 막 형성제에 있어서, 옥살라토 착물을 음이온으로 하는 리튬염으로는 옥살라토 그룹을 포함하는 음이온 화합물과 리튬 이온이 배위결합 등을 통해 착화합물을 형성하는 것이라면 제한 없이 사용할 수 있다. 구체적으로는 리튬 디플루오로(옥살라토)보레이트(Lithium Difluoro(oxalato)borate, LiODFB), 리튬

- 테트라플루오로(옥살라토)포스페이트(Lithium Tetrafluoro(oxalato) phosphate, LiTFOP), 리튬 트리스(옥살라토)포스페이트(lithium tris(oxalate)phosphate, LTOP) 또는 리튬 비스(옥살라토)보레이트(Lithium bis(oxalato)borate, LiBOB) 등을 들 수 있으며, 이들 중 어느 하나, 또는 둘 이상의 혼합물을 사용할 수 있다.
- [44] 또, 상기 SEI 막 형성제에 있어서, 옥살라토 착물을 음이온으로 하는 리튬염 외의 SEI 막 형성용 리튬염으로서, 리튬 비스플루오로설포닐 이미드(LiFSI), 리튬 비스트리플루오로메탄설포닐이미드(LiTFSI), 또는 리튬 비스(피플루오로에틸설포닐 이미드)(LiBETI) 등과 같은 이미드계 리튬염; LiBF_4 , 리튬 디플루오로포스페이트(Lithium difluorophosphate, $\text{LiF}_2\text{O}_2\text{P}$) 또는 리튬 모노플루오로포스페이트(Lithium fluorophosphates, $\text{Li}_2\text{PO}_3\text{F}$) 등과 같은 플루오로포스페이트계 리튬염을 사용할 수 있으며, 상기한 화합물을 단독으로 또는 둘 이상 혼합하여 혼합물의 형태로 사용할 수 있다.
- [45] 이와 같이, 상기 SEI 막 형성제로서 사용가능한 옥살라토 착물을 음이온으로 하는 리튬염, 이미드계 리튬염 또는 플루오로포스페이트계 리튬염은 SEI 막 형성용 조성물에서의 리튬염으로도 사용될 수 있다. 이 경우 상기한 옥살라토 착물을 음이온으로 하는 리튬염, 이미드계 리튬염 또는 플루오로포스페이트계 리튬염은 SEI 막 형성용 조성물 내 포함되는 리튬염의 전체 농도가 SEI 막 형성용 조성물 내의 리튬염 농도 조건을 충족하는 동시에 SEI 막 형성제 함량 조건을 동시에 충족하는 양으로 포함될 수 있다.
- [46] 또, 상기 SEI 막 형성제에 있어서, 분자내 질소원자를 2개 이상 포함하는 6원 방향족 헤테로 고리 화합물은 구체적으로, 피리미딘 및 1,3,5-트리아진 등일 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물을 사용할 수 있다.
- [47] 또, 상기 SEI 막 형성제에 있어서, 설통계 화합물은 구체적으로 1,3-프로판설통(1,3-propane sultone; PS), 1,4-부탄 설통 또는 1,3-프로펜설통 등일 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물을 사용할 수 있다.
- [48] 상기한 SEI 막 형성제는 SEI 막 형성용 조성물 총 중량에 대하여, 0.1 중량% 내지 10 중량%로 포함될 수 있다. 상기 SEI 막 형성제의 함량이 상기 범위 내이면, 상기 전기적 반응 후에 전극 상에 SEI 막 형성용 첨가제 유래의 피막을 균일하고 얇게 형성할 수 있고, 충전에 의해 발생하는 가스의 양도 최소화할 수 있다. 또, 상기 SEI 막 형성제 사용에 따라 형성되는 SEI 막의 물성 개선 효과를 고려할 때, 상기 SEI 막 형성제는 보다 구체적으로는 SEI 막 형성용 조성물 총 중량에 대하여 0.25 중량% 내지 5 중량%, 보다 더 구체적으로는 0.5 중량% 내지 3 중량%의 양으로 포함될 수 있다.
- [49] 한편, 상기 SEI 막 형성용 조성물에 있어서, 비수성 유기 용매는 전기 화학적 반응에 관여하는 이온들이 이동할 수 있는 매질 역할을 하는 것으로, 전지의 충방전 과정에서 산화 반응 등에 의한 분해가 최소화될 수 있고, SEI 막 형성제와 함께 목적하는 특성을 발휘할 수 있는 것이 적절할 수 있다.
- [50] 구체적으로, 상기 비수성 유기 용매는 에틸렌 카보네이트(EC),

프로필렌카보네이트(PC) 및 부틸렌 카보네이트(BC) 등의 환형 카보네이트계 용매; 디메틸카보네이트(DMC), 디에틸 카보네이트(DEC), 디프로필 카보네이트(DPC), 에틸메틸카보네이트(EMC), 메틸프로필카보네이트(MPC) 및 에틸프로필 카보네이트(EPC) 등의 선형 카보네이트계 용매; 메틸 아세테이트(methyl acetate), 에틸 아세테이트(ethyl acetate), γ -부티로락톤(γ -butyrolactone), ϵ -카프로락톤(ϵ -caprolactone) 등의 에스테르계 용매; 디부틸 에테르(dibutyl ether) 또는 테트라히드로퓨란(tetrahydrofuran) 등의 에테르계 용매; 또는 시클로헥사논(cyclohexanone) 등의 케톤계 용매일 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물을 사용할 수 있다. 이중에서도, SEI 막 형성성 등을 고려할 때, 상기 유기 용매는 환형 카보네이트와 선형 카보네이트의 혼합물일 수 있으며, 보다 구체적으로는 상기한 선형 카보네이트가 환형 카보네이트 보다 더 높은 함량으로 혼합된 혼합물일 수 있다. 구체적으로 상기 선형 카보네이트와 환형 카보네이트의 혼합 부피비는 5:5 내지 8:2일 수 있다. 다.

- [51] 상기 비수계 유기 용매는 SEI 막 형성용 조성물이 SEI 막 형성에 용이한 점도를 갖도록 하는 양으로 포함될 수 있다.
- [52] 한편, 상기한 SEI 막 형성용 조성물에 의해 전처리 되는 전극은 양극일 수도 있고, 음극일 수도 있다.
- [53] 구체적으로, 상기 전극이 양극일 경우, 사용 가능한 양극은 양극 활물질층이 알루미늄 또는 알루미늄계 합금으로 이루어진 박막과 같은 집전체 상에 적층되어 있는 구조를 포함할 수 있다. 이때 상기 양극 활물질층은 양극 활물질, 도전제 및 바인더를 포함하며, 상기 양극활물질 및 도전제는 바인더에 의하여 집전체 상에 적층될 수 있다.
- [54] 상기 양극 활물질은 리튬의 가역적인 인터칼레이션 및 디인터칼레이션이 가능한 화합물(리티에이티드 인터칼레이션 화합물)로서, 구체적으로는 코발트, 망간, 니켈 또는 알루미늄과 같은 전이금속과 리튬을 포함하는 리튬 전이금속 산화물일 수 있다. 나아가, 상기 리튬 전이금속 산화물은 리튬-니켈-망간 코발트계 산화물, 리튬-망간계 산화물, 리튬-니켈-망간계 산화물 및 리튬-망간-코발트계 산화물로 이루어진 군에서 선택될 수 있으며, 보다 구체적으로는 LiCoO_2 , LiNiO_2 , LiMnO_2 , LiMn_2O_4 , $\text{Li}(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)\text{O}_2$ (여기에서, $0 < a < 1$, $0 < b < 1$, $0 < c < 1$, $a+b+c=1$), $\text{LiNi}_{1-Y}\text{Co}_Y\text{O}_2$, $\text{LiCo}_{1-Y}\text{Mn}_Y\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{1-Y}\text{Mn}_Y\text{O}_2$ (여기에서, $0 \leq Y < 1$), $\text{Li}(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)\text{O}_4$ ($0 < a < 2$, $0 < b < 2$, $0 < c < 2$, $a+b+c=2$), $\text{LiMn}_{2-Z}\text{Ni}_Z\text{O}_4$, $\text{LiMn}_{2-Z}\text{Co}_Z\text{O}_4$ (여기에서, $0 < Z < 2$) 일 수 있다.
- [55] 또, 상기 전극이 음극일 경우, 사용 가능한 음극은 상기 양극과 마찬가지로 음극 활물질층이 집전체 상에 적층되어 있는 구조를 포함할 수 있다. 이때, 상기 음극 활물질층에는 음극 활물질 및 도전제가 바인더에 의하여 집전체 상에 적층될 수 있다.
- [56] 상기 음극 활물질은 리튬의 가역적인 인터칼레이션 및 디인터칼레이션이

가능한 화합물로서, 구체적인 예로는 인조흑연, 천연흑연, 흑연화 탄소섬유, 비정질탄소 등의 탄소질 재료; Si, Al, Sn, Pb, Zn, Bi, In, Mg, Ga, Cd, Si합금, Sn합금 또는 Al합금 등 리튬과 합금화가 가능한 금속질 화합물; SiO_x ($0 < x < 2$), SnO_2 , 바나듐 산화물, 리튬 바나듐 산화물과 같이 리튬을 도프 및 탈도프할 수 있는 금속산화물; 또는 Si-C 복합체 또는 Sn-C 복합체과 같이 상기 금속질 화합물과 탄소질 재료를 포함하는 복합물 등을 들 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물을 사용할 수 있다. 또한, 상기 음극활물질로서 금속 리튬 박막을 사용할 수도 있다. 또, 탄소재료는 저결정성 탄소 및 고결정성 탄소 등을 사용할 수도 있다. 저결정성 탄소로는 연화탄소 (soft carbon) 및 경화탄소 (hard carbon)가 대표적이며, 고결정성 탄소로는 무정형, 판상, 인편상, 구형 또는 섬유형의 천연 흑연 또는 인조 흑연, 키시흑연 (Kish graphite), 열분해 탄소 (pyrolytic carbon), 액정피치계 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.

- [57] 상기 양극 및 음극에 있어서, 집전체는 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 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 등을 사용할 수 있다. 또한, 표면에 미세한 요철을 형성하여 음극 활물질의 결합력을 강화시킬 수도 있으며, 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부식포체 등 다양한 형태로 사용할 수도 있다.
- [58] 또, 상기 양극 또는 음극 활물질층에 사용되는 도전제는 양극 또는 음극 활물질층 총 중량을 기준으로 1 내지 20 중량%의 양으로 첨가될 수 있다. 상기 양극 및 음극에 사용가능한 도전제로는 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, 서머 블랙 등의 카본블랙류; 탄소 섬유나 금속 섬유 등의 도전성 섬유; 불화 카본, 알루미늄, 니켈 분말 등의 금속 분말; 산화아연, 티탄산칼륨 등의 도전성 위스커; 산화 티탄 등의 도전성 산화물; 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 소재 등을 사용할 수 있다.
- [59] 또, 상기 양극 또는 음극 활물질층에 사용되는 상기 바인더는 양극 또는 음극 활물질과 도전제 등의 결합과 집전체에 대한 결합에 조력하는 성분으로서, 양극 또는 음극 활물질층 총 중량을 기준으로 1 내지 20 중량%로 첨가될 수 있다. 이러한 바인더의 예로는, 폴리비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 코폴리머(PVDF-co-HEP), 폴리비닐리덴플루오라이드(polyvinylidene fluoride), 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile), 폴리메틸메타크릴레이트(polymethylmethacrylate), 폴리비닐알코올,

카르복시메틸셀룰로오스(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로오스, 재생 셀룰로오스, 폴리비닐피롤리돈, 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리아크릴산, 에틸렌-프로필렌-디엔 모노머(EPDM), 술폰화 EPDM, 스티렌 부타디엔 고무(SBR), 불소 고무 또는 다양한 공중합체 등을 들 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물을 사용할 수 있다.

- [60] 상기 양극 및 음극은, 각각의 전극 활물질, 도전제 및 바인더를 용매에 분산시킨 전극 형성용 조성물을 집전체에 도포 후 건조하거나, 또는 상기 전극 형성용 조성물을 별도의 지지체 상에 캐스팅한 다음, 이 지지체로부터 박리하여 얻은 필름을 집전체 상에 라미네이션함으로써 제조할 수 있다. 이때, 상기 용매로는 구체적으로 디메틸설폭사이드(dimethyl sulfoxide, DMSO), 알코올, N-메틸피롤리돈(NMP), 아세톤 또는 물 등을 들 수 있으며, 상기 용매는 이후 건조 과정에서 제거할 수 있다.
- [61] 한편, 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차전지의 제조방법에 있어서, 상기한 조성을 갖는 SEI 막 형성용 조성물을 이용한 SEI 막 형성은, 상기 SEI 막 형성용 조성물에 상기 전극을 함침시킨 후 전압을 인가하여 수행될 수 있다. 이때 상기 전압 인가 공정은 SEI 막 형성제의 전기화학적 산화-환원 분해반응을 일으킬 수 있는 전압 범위로 인가함으로써 수행할 수 있으며, 구체적으로는 상기 전극 및 이의 상대전극(counter electrode)을 이용하여 0.005 V 내지 4.5 V로 전압을 인가함으로써 수행할 수 있다.
- [62] 보다 구체적으로는, 양극의 경우 1 V 내지 4.5 V, 보다 더 구체적으로는 2 V 내지 4.2 V로 약 1 시간 내지 24 시간 인가하여 수행할 수 있다. 또한 음극의 경우 0.005 V 내지 4.5 V, 보다 더 구체적으로는 0.01 V 내지 4.0 V로 약 1 내지 24시간 인가하여 수행할 수 있다.
- [63] 또, 상기 전극으로 양극을 사용하는 경우 이의 상대전극으로서 리튬 금속 호일을 사용할 수 있고, 음극을 사용하는 경우 이의 상대전극으로서 구리를 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [64] 상기와 같은 전극 전처리 공정은, 양극 또는 음극을 용기에 넣고 전기적 반응 수행함으로써 SEI 막이 형성된 양극 또는 음극을 제조할 수도 있고, 또 다른 일례로 서로 다른 두 개의 용기에 양극 및 음극을 각각 넣고 전기화학적 반응을 수행함으로써 SEI 막이 형성된 양극 및 음극을 제조할 수도 있다.
- [65] 상기한 바와 같은 방법으로 용기 내에서 전처리 방식으로 전극 활물질 표면에 SEI 막을 형성하는 경우, 일반적으로 행해지는 전지 케이스 내에서 SEI 막을 형성하는 것에 비해 발생하는 가스의 배출이 원활하다. 예를 들면 스택(stack)형 전극이나 젤리-롤(jelly roll)형 전극은 서로 맞닿은 전극들에 의해 가스가 중간에 포집될 수 있기 때문에, 가스 배출이 원활하지 않을 수 있다. 반면에 본 발명의 일 실시예에 따라 일차적으로 용기 내에서 전극을 넣고 그의 단면만으로 SEI 막을 형성하는 경우에는 가스 발생 방향으로 빈 공간을 확보할 수 있으므로, 방출되는 가스가 중간에 포집되지 않고 모두 방출될 수 있다.

- [66] 뿐만 아니라, 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차전지의 제조방법에 따르면, 상기 가스 발생 및 첨가제의 사용량을 감소시킬 수 있으므로, 일반적으로 사용하는 가스 제거(degas) 공정 및 재밀봉(resealing) 공정을 생략할 수 있어, 공정의 간편성 및 용이성 면에서 우수할 수 있다.
- [67] 다음으로, 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 리튬 이차전지의 제조방법에 있어서, 상기 단계 II는 상기 SEI 막이 형성된 전극(예를 들어, 양극 또는 음극, 또는 양극 및 음극)을 포함하는 전지 조립체를 전지 케이스에 넣고, 전해액 주액 및 충전의 조합 공정을 1회 이상 수행하는 단계를 포함할 수 있다.
- [68] 구체적으로 살펴보면, 상기 단계 I에서 얻은 SEI막이 형성된 양극 및/또는 음극, 및 이들 사이에 개재된 분리막을 구비하는 전지 조립체가 수납된 전지 케이스에 상기 제1 전해액을 주입할 수 있다.
- [69] 상기 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 2층 이상 적층하여 사용할 수 있으며, 또는 통상적인 다공성 부직포, 예를 들어 고흡점의 유리 섬유 또는 폴리에틸렌테레프탈레이트 섬유 등으로 된 부직포를 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [70] 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차전지의 제조방법에 따르면, 상기 전지 조립체는 젤리-롤형, 스택형, 및 스택/폴딩형 중 선택된 어느 하나일 수 있다.
- [71] 또, 본 발명에서 사용되는 전지 케이스는 당분야에서 통상적으로 사용되는 것이 채택될 수 있고, 전지의 용도에 따른 외형에 제한이 없으며, 예를 들면, 캔을 사용한 원통형, 각형, 파우치(pouch)형 또는 코인(coin)형 등이 될 수 있다.
- [72] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 단계 I에서 얻은 SEI 막이 형성된 양극 및/또는 음극은 수분에 불안정할 수 있으므로 공기와 접촉을 피한 환경에서 전지 셀을 제조하는 것이 바람직하나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [73] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 전해액 주액 및 충전의 조합 공정은 전해액 주액 후 충전의 공정을 1 사이클로 할 때, 1회 수행할 수도 있고, 또는 2회 이상, 구체적으로는 2회 내지 3회 복수 회 수행할 수도 있다. 보다 구체적으로, 상기 전해액 주액 및 충전의 조합 공정은 1회 내지 3회, 또는 1회 또는 2회 수행할 수 있다.
- [74] 상기 전해액 주액 및 충전의 조합 공정을 1회 수행하는 경우, 상기 전해액 주액 및 충전의 공정을 포함하는 단계 II는 상기 전지 케이스에 제1 전해액을 주입하여 전지셀을 제조하는 제1 주액단계; 및 상기 전지셀을 충전하는 제1 충전단계를 포함할 수 있다.
- [75] 또한, 본 발명의 또 다른 실시예에 따라, 상기 전해액 주액 및 충전의 조합 공정을 2회 수행하는 경우, 상기 단계 II는 전지 케이스에 제1 전해액을 주입하여 전지셀을 제조하는 제1 주액 단계; 상기 전지셀을 충전하는 제1 충전 단계; 상기

충전된 전지셀에 제2 전해액을 주입하는 제2 주액 단계; 및 상기 제2 전해액이 주입된 전지셀을 충전하는 제2 충전 단계를 포함할 수 있다.

- [76] 또, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 SEI 막 형성을 조성물과, 제1 전해액 및 제2 전해액 등의 각 단계별 전해액으로서 동일한 용액이 사용될 수도 있고, 각각 다른 용액이 사용될 수도 있다.
- [77] 예를 들어, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 단계 II에서 SEI 막이 형성된 전극을 포함하는 전지 케이스에 전해액 주액 및 충전의 조합 공정을 수행하는 경우, 제1 전해액에 SEI 막 형성에 필요한 첨가제를 사용하지 않을 수 있다. 상기 첨가제는 SEI 막 형성에 효과적이거나 잔류 시 분해로 가스 발생의 원인이 되기도 하므로, 전극에 SEI 막이 이미 형성되었으므로, 제1 전해액에 첨가제를 사용하지 않음으로써, 상기 가스 발생의 문제를 해결할 수 있다. 따라서, 상기 고가의 첨가제를 전처리 시에 소량만 사용할 수 있어, 첨가제의 사용량을 줄일 수 있는 장점이 있다.
- [78] 또한, 상기 단계 II에서, 전해액 주액 및 충전의 조합 공정을 1회 수행하는 경우, 사용되는 리튬염 및 비수성 유기용매는 특별히 제한되지 않으며, 상술한 리튬염 및 비수성 유기용매를 선택적으로 사용할 수 있다.
- [79] 또, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 단계 II에서, 전해액 주액 및 충전의 조합 공정을 1회 이상 수행하는 경우, 리튬염으로는 전극 집전체, 예를 들어 알루미늄(Al)의 부식을 방지할 수 있는 부식 방지용 리튬염을 사용할 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 제1 전해액은 LiPF_6 , LiAsF_6 , LiCF_3SO_3 , LiBF_4 , LiBF_6 , LiSbF_6 , LiAlO_4 , LiAlCl_4 , LiSO_3CF_3 및 LiClO_4 로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 2종 이상의 부식 방지용 리튬염을 포함할 수 있으며, 보다 구체적으로는 LiPF_6 및 LiBF_4 로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 또는 둘의 혼합물을 포함할 수 있다.
- [80] 상기 부식 방지용 리튬염, 예를 들어 LiPF_6 를 포함하는 전해액이 알루미늄층에 유출되는 경우, 상기 전해액에 포함된 LiPF_6 또한 집전체, 예를 들어 알루미늄층에 닿게 될 수 있다. 상기와 같이 알루미늄층에 접촉되게 되는 LiPF_6 은 알루미늄층에 전압이 인가된 상태로 상기 알루미늄층과 접촉하게 되는데 이때, 상기 Al과 F은 전기 화학 반응을 일으켜 AlF_3 피막을 형성할 수 있다. 상기 AlF_3 피막은 강한 내부식성을 가지는 것으로 잘 알려진 층으로서, 상기와 같은 전압 인가 조건이 만족된 상태에서 전해액이 알루미늄층에 유출되는 경우 상기 유출된 영역 또는 계면 등에 형성되게 된다. 이렇게 형성된 AlF_3 피막은 내부식층으로서 전해액 노출에 의한 알루미늄층의 부식을 방지하게 되고, 스웰링 현상 등이 발생되지 않도록 하는 보호층의 기능을 수행할 수 있다.
- [81] 또한, 상기 제1 전해액에 포함될 수 있는 비수성 유기 용매로는, 전지의 충방전 과정에서 산화 반응 등에 의한 분해를 최소화할 수 있고, 첨가제와 함께 목적하는 특성을 발휘할 수 있는 것이라면 제한이 없다. 예를 들어 카보네이트, 에스테르, 에테르 또는 케톤 등 일 수 있다. 이들은 이들은 단독으로 사용할 수도

- 있고, 2종 이상이 혼합된 혼합물의 형태로 사용할 수도 있다.
- [82] 이 중에서도 상기 유기 용매는 보다 구체적으로 카보네이트계 유기 용매일 수 있다. 보다 더 구체적으로는 에틸렌 카보네이트(EC), 프로필렌 카보네이트(PC) 또는 부틸렌 카보네이트(BC) 등의 환형 카보네이트; 또는 디메틸 카보네이트(DMC), 디에틸 카보네이트(DEC), 디프로필 카보네이트(DPC), 에틸메틸 카보네이트(EMC), 메틸프로필 카보네이트(MPC) 또는 에틸프로필 카보네이트(EPC) 등의 사슬형 카보네이트를 들 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물을 사용할 수 있다.
- [83] 또, 상기 유기 용매는 에스테르계 용매일 수 있으며, 보다 구체적으로 메틸 포르메이트(methyl formate), 메틸 아세테이트(methyl acetate), 에틸 아세테이트(ethyl acetate), 이소프로필 아세테이트(isopropyl acetate), 이소아밀 아세테이트(isoamyl acetate), 메틸 프로피오네이트(methyl propionate), 에틸 프로피오네이트(ethyl propionate), 메틸 부틸레이트(methyl butylate) 또는 에틸 부틸레이트(ethyl butylate) 등을 들 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물을 사용할 수 있다.
- [84] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 제1 전해액 내 리튬염의 농도는 0.8 M 내지 2.5 M일 수 있으며, 제1 전해액의 사용량은 주액 전해액량의 총 부피 대비 5 내지 70 부피%, 바람직하게는 10 내지 30 부피%일 수 있다.
- [85] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 제1 전해액은 리튬 이차전지의 안정성을 향상시키기 위해 설펜산 에스테르 등의 첨가제를 더 포함할 수 있다.
- [86] 상기 설펜산 에스테르로서는, 1,3-프로판설펜, 1,4-부탄 설펜, 또는 2,4-부탄 설펜 등을 들 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물을 사용할 수 있다. 또 상기 설펜산 에스테르로는 설펜닐기를 2개 갖는 환식 디설펜산에스테르를 사용할 수 있으며, 단독으로 또는 상기한 설펜산 에스테르와의 혼합물 형태로 사용할 수도 있다.
- [87] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 제1 전해액이 상기 설펜산 에스테르를 포함하는 경우, 제1 충전 공정의 충전에 의해 전극 상에 설펜산 에스테르 유래의 피막이 형성될 수 있다. 이 경우, 양극 활물질로서, 예를 들어 리튬 망간 산화물을 이용하는 경우 전지의 충방전에 의한 전해질 층의 망간 용출을 억제할 수 있다.
- [88] 상기 설펜산 에스테르의 첨가제의 사용량은 상기 제1 전해액 100중량%에 대해 0.01중량% 내지 10 량%, 구체적으로는 0.05중량% 내지 6중량%일 수 있다. 상기 설펜산 에스테르의 사용량이 상기 범위내이면, 제1 충전 후, 전극 층상에, 더욱 구체적으로 상기 단계 I에서 얻은 SEI 막이 형성된 전극 층 상에 상기 설펜산 에스테르 유래의 피막이 균일하고 얇게 형성될 수 있어 리튬 이차전지의 수명 특성을 더욱 향상시킬 수 있다. 특히, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 단계 I에 의해 SEI 막이 형성된 후, 상기 단계 II의 제1 충전 단계 후 설펜산 에스테르 유래의 막이 형성될 수 있다. 이 경우, 첫회 충전시의 가스 발생량이 억제될 수 있으므로, 안정성이 좋은 우수한 리튬 이차전지를 얻을 수 있다.

- [89] 이외에 수명 향상을 위해 비닐린계 첨가제; 스웰링(swelling) 억제, 과충전, 과방전 억제 등의 안전성 향상, 저전압 억제 또는 수명 향상 등의 니트릴계 첨가제; 산화전압이 높아서 고전압 전해액에 유용하고, 수명 향상 또는 출력 향상을 위한 포스페이트계 첨가제; 및 O-Si 결합 등 HF를 제거할 수 있는 작용기를 지닌 HF 스케빈저(scavenger) 등도 추가로 사용할 수 있다.
- [90] 상기 니트릴계 첨가제는 예를 들어 숙시노니트릴, 아디포니트릴, 글루타르노니트릴, 아세토니트릴 및 2-메틸 글루타르노니트릴로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 또는 이들 중 둘 이상의 혼합물일 수 있으며, 포스페이트계 첨가제는 예를 들어 알킬플루오르 포스페이트류 등을 사용할 수 있다. 상기 첨가제들은 제2 전해액에 있어서 용매로도 사용할 수 있다.
- [91] 또한, 본 발명의 또 다른 실시예에 따라, 상기 전해액 주액 및 충전의 조합 공정을 1회만 수행하는 경우, 즉 제2 주액 단계 및 제2 충전 단계를 수행하지 않을 경우, 상기 제1 전해액은 부식 방지용 리튬염, 비수성 유기용매 및 필요에 따라 첨가제를 포함할 수 있다.
- [92] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 이미드계 리튬염을 포함하는 제1 전해액을 주입함으로써, 이미드계 리튬염의 장점인 리튬 이차전지의 출력 특성 및 수명 특성을 향상시킬 수 있다.
- [93] 상기 이미드계 리튬염로는 구체적으로 리튬 비스플루오로설포닐 이미드(LiFSI), 리튬 비스트리플루오로메탄설포닐이미드(LiTFSI), 또는 리튬 비스(퍼플루오로에틸설포닐 이미드)(LiBETI) 등을 들 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물을 사용할 수 있다. 보다 구체적으로 상기 이미드계 리튬염은 LiFSI를 포함할 수 있다.
- [94] 또, 본 발명의 일 실시예에 따른 제조방법에 따르면, 상기 단계 II에서 전해액 주액 및 충전의 조합 공정을 2회 이상 수행하는 경우, 제1 전해액 및 제2 전해액의 종류를 다르게 사용함으로써, 리튬 이차전지의 성능을 더욱 향상시킬 수 있다. 예를 들어, 상기 제1 전해액으로 부식 방지용 리튬염을 포함하는 전해액을 사용하고, 제2 전해액으로 전지의 성능 향상용 리튬염을 사용할 수 있다.
- [95] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 제1 전해액으로 부식 방지용 리튬염을 포함하는 전해액을 사용하여 1차 충전 단계(1차 활성화 단계)를 수행함으로써 집전체 표면, 더욱 구체적으로는 활물질과 활물질 사이의 집전체 표면에 부식 방지피막을 안정적으로 형성할 수 있다. 이렇게 안정적으로 부식 방지 피막이 형성된 상태에서 제2 전해액으로 전지의 성능 향상용 리튬염을 포함하는 제2 전해액을 주액한 후 2차 충전 단계(2차 활성화 단계)를 수행함으로써, 리튬 이차전지의 출력 특성과 수명 특성을 동시에 향상시킬 수 있다.
- [96] 예를 들면, 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차전지의 제조 방법에 있어서, 전해액 주액 및 충전의 조합 공정을 포함하는 단계 II를 도시한 플로우 차트이다.

- [97] 도 2를 참조하여 구체적으로 살펴보면, 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차전지의 제조방법에 있어서, 상기 단계 II는 제1 전해액을 주입하는 제1 주액 단계(단계 i)); 제1 충전단계(단계 ii)); 제2 전해액을 주입하는 제2 주액 단계(단계 iii)); 제2 충전단계(단계 iv))를 포함할 수 있다.
- [98] 먼저, 상기 제1 주액단계(단계 i))은 전지 조립체를 포함하는 전지 케이스에 제1 전해액을 주입하는 단계이다.
- [99] 상기 제1 전해액은 상술한 종류 및 양의 부식 방지용 리튬염, 비수성 유기용매 및 필요에 따라 첨가제를 포함할 수 있다.
- [100] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 1차적으로 부식 방지용 리튬염을 포함하는 제1 전해액을 사용함으로써, 집전체 상에 부식 방지 피막을 안정적으로 형성할 수 있다.
- [101] 다음으로 상기 단계 II에서의 상기 제1 충전단계(단계 ii))은, 상기 단계 i)에서 얻은 전지셀을 1차적으로 충전하는 단계이다.
- [102] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 전지셀을 충전하기 전에, 상기 단계 i)의 제1 주액 단계 후, 전지 케이스의 전해액 주입구를 통상적인 방법으로 용접 또는 열융착 등에 의해 가밀봉하거나, 밀봉하지 않을 수 있다. 이때, 상기 가밀봉은 단계 iii)의 제2 전해액을 주입하기 위해 전해액 주입구를 임시적으로 밀봉하는 것을 의미할 수 있다.
- [103] 그러나, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 전기적 반응에 의해 발생하는 유기용매의 분해로 인해 CO₂ 등의 가스(gas)가 발생하므로, 상기 가스를 배출시킴으로써 리튬 이차전지의 성능에 악영향을 끼치지 않기 위해, 전해액 주입구를 밀봉하지 않은 상태로 제1 충전이 수행되는 것이 바람직할 수 있다.
- [104] 상기 제1 충전단계는 전기적 반응을 통해 활성화시키는 단계로서, 충전 전압 1 V 내지 4.5 V 범위 조건에서 0.01 C 내지 5C, 구체적으로는 0.5C 내지 3C, 보다 구체적으로는 0.2C 내지 2C, 보다 더 구체적으로는 0.1C 내지 1C의 정전류 조건에서 충전을 실시할 수 있다. 또 상기 충전 전압은 보다 구체적으로 2 V 내지 4.2 V 범위일 수 있다. 상기한 조건에서 제1 충전단계를 수행함으로써 부식 방지 피막인 AlF₃ 피막이 안정적으로 집전체 상에 형성될 수 있다.
- [105] 다음으로 상기 단계 II에서의 상기 제2 주액단계(단계 iii))는, 상기 단계 ii)에서 부식 방지 피막이 안정적으로 형성된 전지 조립체를 포함하는 전지셀에 제2 전해액을 주입하는 제2 주액 단계이다.
- [106] 상기 제2 전해액은 상기 제1 전해액과 마찬가지로, 리튬염, 비수성 유기용매 및 필요에 따라 첨가제를 포함할 수 있다.
- [107] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 제2 전해액에 포함되는 리튬염은 리튬 이차전지의 성능을 향상시킬 수 있는 리튬염으로서, 상기 단계 ii)로 인한 부식 방지 피막 형성으로 인해 상기 제2 전해액에 포함되는 리튬염의 장점을 최대한 도출할 수 있어, 리튬 이차전지의 출력 특성 및 수명 특성을 동시에 향상시킬 수 있다.

- [108] 상기 제2 전해액에 포함되는 리튬염은 이미드계 리튬염으로서, 구체적으로는 리튬 비스플루오로설포닐 이미드(LiFSI), 리튬 비스트리플루오로메탄설포닐이미드(LiTFSI), 및 리튬 비스(피플루오로에틸설포닐 이미드)(LiBETI) 등을 들 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물을 사용할 수 있다. 보다 구체적으로 상기 이미드계 리튬염은 LiFSI를 포함할 수 있다.
- [109] 상기 이미드염은 LiPF_6 대비 HF 발생이 적고 이온 전도도가 높아 출력 특성 및 수명 특성을 증가시키는 등 장점이 있다. 그러나, 전해액에 이미드염을 사용할 경우 금속, 예를 들어 알루미늄 집전체의 부식 억제력을 저하시키는 문제가 있다. 또한, 전극에 부식을 억제할 수 있는 피막이 안정적으로 충분히 형성되지 않은 경우 이미드계 리튬염을 사용함으로써 알루미늄의 부식을 더욱 악화시킬 가능성도 있을 수 있다. 따라서, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 제1 충전단계 이후, 전극 상에 안정적으로 부식 방지 피막을 형성시킨 후, 이미드계 리튬염을 포함하는 제2 전해액을 주입함으로써, 이미드계 리튬염의 장점인 리튬 이차전지의 출력 특성 및 수명 특성을 더욱 향상시킬 수 있다.
- [110] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 제2 전해액에 포함되는 비수성 유기용매 및 필요에 따라 첨가되는 첨가제는 상기 제1 전해액과 동일한 것을 사용할 수 있다.
- [111] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 제1 전해액 또는 제2 전해액에 이미드계 리튬염을 사용할 경우 유기용매 중 PC(프로필렌 카보네이트)의 함량을 늘려 사용할 수 있다. PC는 EC(에틸렌 카보네이트) 대비 분해가 적으므로 수명 특성이나 저장 특성 및, 스웰링(swelling) 감소 측면에서 유리할 수 있다. 그러나 일반적인 흑연계 음극 사용시 PC는 탈리(exfoliation) 현상을 일으켜 음극을 분해시키므로 10중량% 이내로 사용량에 한계가 있을 수 있다. 그러나 이미드계 리튬염을 사용하는 경우, 음극에 보호 피막을 형성하여 PC를 30중량%까지 사용할 수도 있다.
- [112] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 제2 전해액 내 리튬염 농도는 0.8 M 내지 2.5 M일 수 있으며, 제2 전해액의 사용량은 주액 전해액 양의 총 부피에 대하여 30 내지 95 부피%, 보다 구체적으로는 70 내지 90 부피%를 사용할 수 있다.
- [113] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 제2 전해액의 주입시, 전지셀에 단계 i)에서 주액한 제1 전해액이 존재하는 상태에서 제2 전해액을 주액하게 되어 제1 전해액과 제2 전해액의 혼합이 이루어질 수 있다.
- [114] 이 때의 혼합비는 경우에 따라 달라질 수 있으며, 제1 전해액과 제2 전해액의 혼합 비율은 예를 들어 10:90 내지 30:70 비율이 고려될 수 있으나 이에 한정 되는 것은 아니다.
- [115] 다음으로 상기 단계 II에서의 상기 제2 충전단계(단계 iv))은, 상기 단계 iii)에서 얻은 제2 전해액이 주입된 전지셀을 2차적으로 충전하는 단계이다.
- [116] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 단계 iii)의 제2 주액 단계 후, 전지

케이스의 전해액 주입구를 통상적인 방법으로 용접 또는 열융착 등에 의해 밀봉하여 충전을 실시할 수 있다.

- [117] 상기 제2 충전단계는 전기적 반응을 통해 활성화시키는 단계로서, 충전 전압 2 V 내지 4.5 V 범위 조건에서, 0.01C 내지 5C, 구체적으로는 0.5C 내지 3C, 보다 구체적으로는 0.2C 내지 2C, 보다 더 구체적으로는 0.1C 내지 1C의 정전류 조건에서 충전을 실시할 수 있다. 보다 구체적으로 상기 충전 전압은 2 V 내지 4.2 V 범위일 수 있다.
- [118] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 제2 충전단계에 의해 충전이 완료된 상태가 첫회 충전 완료 상태를 의미할 수 있다.
- [119] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 전해액 주액 단계 및 충전 단계를 3회 이상 수행하는 경우, 전지의 추가적인 출력 특성 및 수명 특성을 향상하기 위하여, 적절한 리튬염 및 첨가제를 선택하여 사용할 수 있으며, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [120] 한편, 본 발명은 상기 리튬 이차전지의 제조방법에 의해 제조된 리튬 이차전지를 제공할 수 있다.
- [121] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 리튬 이차전지는, 상기 제조방법에 따라 전처리에 의해 전극 상에 SEI 막을 미리 형성하고, SEI 막이 형성된 전극을 포함하는 전지 케이스에 제1 전해액, 또는 서로 다른 제1 전해액 및 제2 전해액을 단계별로 나누어 주액 및 충전을 실시함으로써 목적하는 피막을 전극 및 집전체에 형성할 수 있고, 이로 인해 리튬 이차전지의 수명 특성 및 출력 특성을 더욱 향상시킬 수 있다.
- [122] 구체적으로, 상기 제조방법에 따라 제조된 리튬 이차전지는 표면 상에 SEI 막 형성제 유래 SEI 막; 및 전해액의 전기화학적 산화 환원반응에 의해 생성된 1층 이상의 피막이 순차로 형성된 전극을 포함할 수 있다.
- [123] 상기 SEI 막 및 피막내 구성성분들은 생성기체 분석법(evolved gas analysis, EGA), 푸리에 변환 적외선 분석(Fourier transform infrared analysis), 2차원 핵자기 공명법(two-dimensional nuclear magnetic resonance), X-선 광전자 분광법(X-ray photoelectron spectroscopy), 비행시간형 이차이온 질량 분석법(time of flight-secondary-ion mass spectrometry, TOF-SIMS) 및 주사전자현미경(scanning electron microscopy)을 이용하여 확인할 수 있다.
- [124] 일례로, SEI 막 형성제로서, 비닐렌 카보네이트를 사용한 경우, 폴리(비닐렌 카보네이트), 비닐렌카보네이트계 올리고머, 비닐렌 카보네이트의 개환 폴리머(ring-open polymer) 및 폴리아세틸렌 등을 포함하는 폴리머종;과 리튬 비닐렌 디카보네이트(CHOCO_2Li), 리튬 디비닐렌 디카보네이트($\text{CH=CHOCO}_2\text{Li}$), 리튬 디비닐렌 디알콕사이드(CH=CHOLi) 및 리튬 카르복실레이트(RCOOLi , R은 수소 또는 알킬기임) 등을 포함하는 비닐렌 카보네이트의 환원 생성물을 포함하는 SEI 막이 형성될 수 있다.
- [125] 또, 상기 리튬 이차전지는 제조시 각 단계별로 주입되는 전해액 내 첨가제의

종류를 제어함에 따라, 상기 SEI 막과 함께, 전해액내 첨가된 첨가제 유래의 서로 다른 종류의 피막을 2층 이상 포함할 수도 있다.

- [126] 구체적으로, 상기 리튬 이차전지의 제조시 상기 SEI 막 형성제가 불포화 결합을 포함하는 환형 카보네이트계 화합물을 포함하고, 상기 제1전해액은 설펜산 에스테르계 첨가제를 포함하는 경우, 표면 상에 불포화 결합을 포함하는 환형 카보네이트계 화합물 유래 SEI 막; 및 설펜산 에스테르계 첨가제 유래 피막이 순차로 형성된 전극을 포함할 수 있다. 또 이때 상기 제1전해액이 부식방지용 첨가제를 포함하는 경우, 상기 전극의 집전체 상에 부식방지층, AlF_3 층이 형성될 수도 있다.
- [127] 또, 상기 리튬 이차전지의 제조시 상기 SEI 막 형성제가 불포화 결합을 포함하는 환형 카보네이트계 화합물을 포함하고, 상기 제1전해액이 설펜산 에스테르계 첨가제를 포함하며, 그리고 상기 제2전해액이 이미드계 리튬염을 포함하는 경우, 상기 리튬 이차전지는 표면 상에 불포화 결합을 포함하는 환형 카보네이트계 화합물 유래 SEI 막; 설펜산 에스테르계 첨가제 유래 피막; 및 이미드계 리튬염 유래 피막이 순차로 형성된 전극을 포함할 수 있다.
- [128] 상기한 바와 같이, 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 리튬 이차전지는 충분히 형성된 SEI 막 상에 목적하는 피막이 더욱 형성됨으로써, 리튬 이차전지의 수명 특성 및 출력 특성을 더욱 향상시킬 있다. 이에 휴대전화, 노트북 컴퓨터, 디지털 카메라 등의 휴대용 기기, 및 하이브리드 전기자동차(hybrid electric vehicle, HEV) 등의 전기 자동차 분야 등에 유용할 수 있다.
- [129] 따라서, 본 발명의 또 다른 일 실시예에 따르면, 상기 리튬 이차전지를 단위 셀로 포함하는 전지 모듈 및 이를 포함하는 전지팩이 제공된다.
- [130] 상기 전지모듈 또는 전지팩은 파워 툴(Power Tool); 전기자동차(Electric Vehicle, EV), 하이브리드 전기자동차, 및 플러그인 하이브리드 전기자동차(Plug-in Hybrid Electric Vehicle, PHEV)를 포함하는 전기차; 또는 전력 저장용 시스템 중 어느 하나 이상의 중대형 디바이스 전원으로 이용될 수 있다.
- [131]
- [132] 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 당 분야에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 보다 완전하게 설명하기 위해서 제공되는 것이다.
- [133] **실시예 1**
- [134] 단계 I: 전처리 단계
- [135] <전극의 제조>
- [136] 양극 활물질로서 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33})\text{O}_2$ 96 중량%, 도전제로 카본 블랙(carbon black) 2 중량%, 바인더로 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVdF) 2 중량%를 용매인 N-메틸-2-피롤리돈(NMP)에 첨가하여 양극 형성용 조성물을 제조하였다. 상기

- 양극 형성용 조성물을 두께 20 μm 의 양극 집전체인 알루미늄(Al) 박막에 도포하고 건조한 후, 롤 프레스(roll press)를 실시하여 양극을 제조하였다.
- [137] 또한, 음극 활물질로 탄소 분말, 바인더로 PVdF, 도전제로 카본 블랙(carbon black)을 각각 96 중량%, 3 중량% 및 1 중량%로 하여 용매인 NMP에 첨가하여 음극 형성용 조성물을 제조하였다. 상기 음극 형성용 조성물을 두께가 10 μm 의 음극 집전체인 구리(Cu) 박막에 도포하고, 건조한 후, 롤 프레스(roll press)를 실시하여 음극을 제조하였다.
- [138] <SEI 막 형성용 조성물의 제조>
- [139] 에틸렌 카보네이트(EC): 에틸메틸 카보네이트(EMC): 디메틸 카보네이트(DMC)=3:3:4 (부피비)의 조성을 갖는 비수성 유기 용매에 리튬염으로서 LiPF_6 를 1.0M의 농도로 첨가한 후, SEI 막 형성용 조성물 총 중량에 대하여 비닐렌 카보네이트(VC) 1 중량%를 첨가하여 SEI 막 형성용 조성물을 제조하였다.
- [140] <전처리 단계 : SEI 막 형성 단계>
- [141] 15 mL의 용기(bath)에 상기에서 제조한 SEI 막 형성용 조성물 및 음극을 넣은 후, 상대 전극(counter electrode)으로 리튬 금속 호일(foil)을 사용하여 전기화학적 반응을 수행하였다. 상기 전기화학적 반응은 음극 및 상대전극에 2.5V에서 0.005V까지의 전압 범위내에서는 0.05C 정전류를 걸어주고, 0.005V가 되면 정전압의 조건으로 전류값이 1/20C가 될 때까지 전류를 가하여 상기 음극 상에 SEI 막을 형성시켰다.
- [142] 단계 II : 전해액 주액 및 충전 단계(2회 주액)
- [143] 단계 i) 제1 전해액 주액 단계
- [144] <제1 전해액의 제조>
- [145] 프로필렌 카보네이트(PC): 에틸렌 카보네이트(EC): 에틸메틸 카보네이트(EMC)=3:3:4 (부피비)의 조성을 갖는 비수성 유기 용매에, 리튬염으로서 비수성 전해액 총량을 기준으로 LiPF_6 1 M 0.25ml, 및 첨가제로서 비수성 전해액 총량을 기준으로 1,3-프로판 설휄(PS) 1 중량%를 첨가하여 제1 전해액을 제조하였다.
- [146] <제1 전해액 주액 단계>
- [147] 상기 단계 I에서 제조된 양극과, SEI 막이 형성된 음극 사이에 폴리프로필렌/폴리에틸렌/폴리프로필렌 (PP/PE/PP) 3층으로 이루어진 분리막을 개재시켜 전지 조립체를 제작한 후, 상기 전지 조립체를 전지 케이스에 넣고, 상기 제1 전해액을 주액하였다.
- [148] 단계 ii) 제1 충전단계
- [149] 상기 단계 i)에서 얻은 전지 케이스의 전해액 주입구를 밀봉하지 않은 상태로, 제1 충전 공정으로서 4.2V까지 0.1C의 정전류 조건에서 제1 충전을 수행하였다.
- [150] 단계 iii) 제2 전해액 주액 단계
- [151] <제2 전해액의 제조>

- [152] 프로필렌 카보네이트(PC): 에틸렌 카보네이트(EC): 에틸메틸 카보네이트(EMC)=3:3:4 (부피비)의 조성을 갖는 비수성 유기 용매 및 리튬염으로서 비수성 전해액 총량을 기준으로 LiFSI 1 M 0.25ml을 첨가하여 제2 전해액을 제조한 후, 상기 상기 단계 ii)에서 제1충전한 전극 조립체에 주액 하였다.
- [153] 단계 iv) 제2 충전단계
- [154] 상기 단계 iii)에서 얻은 전지 케이스의 전해액 주입구를 밀봉한 후, 제2 충전 공정으로서 4.2V까지 0.2C의 정전류 조건에서 제2 충전을 수행하였다.
- [155] 실시예 2
- [156] 상기 실시예 1에서 단계 II의 전해액 주액 및 충전 단계를 다음과 같이 1회만 수행한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 수행하여 리튬 이차전지를 제조하였다.
- [157] 단계 II: 전해액 주액 단계 및 충전단계(1회 주액)
- [158] i) 제1 전해액 주액 단계
- [159] <제1 전해액의 제조>
- [160] 프로필렌 카보네이트(PC):에틸렌 카보네이트(EC): 에틸메틸 카보네이트(EMC)=3:3:4 (부피비)의 조성을 갖는 비수성 유기 용매에, 리튬염으로서 비수성 전해액 총량을 기준으로 LiPF₆ 1 M 0.5ml 및 첨가제로서 비수성 전해액 총량을 기준으로, 1,3-프로판 설통(PS) 1 중량%를 첨가하여 제1 전해액을 제조하였다.
- [161] <제1 전해액 주액단계>
- [162] 상기 단계 I에서 제조된 양극과, SEI 막이 형성된 음극 사이에 폴리프로필렌/폴리에틸렌/폴리프로필렌(PP/PE/PP) 3층으로 이루어진 분리막을 개재시켜 전지 조립체를 제작한 후, 상기 전지 조립체를 전지 케이스에 넣고 상기 제1 전해액을 주액하였다.
- [163] 단계 ii) 제1 충전단계
- [164] 상기 단계 i)에서 얻은 전지 케이스의 전해액 주입구를 밀봉하지 않은 상태로, 제1 충전 공정으로서 4.2V까지 0.1C의 정전류 조건에서 제1 충전을 수행하였다.
- [165] 실시예 3 내지 8
- [166] 하기 표 1에 기재된 바와 같은 배합으로 SEI 막 형성용 조성물, 제1 및/또는 제2 전해액을 제조하여 사용하는 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 수행하여 리튬 이차전지를 제조하였다.
- [167] 비교예 1
- [168] i) 전해액 주액 단계
- [169] <전해액의 제조>
- [170] 프로필렌 카보네이트(PC): 에틸렌 카보네이트(EC): 에틸메틸 카보네이트(EMC)=3:3:4 (부피비)의 조성을 갖는 비수성 유기 용매에, 리튬염으로서 비수성 전해액 총량을 기준으로 LiPF₆ 0.5 M 및 LiFSI 0.5 M씩 총

0.5ml을 첨가하여 전해액을 제조하였다.

[171] <리튬 이차전지의 제조>

[172] 양극 활물질로서 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33})\text{O}_2$ 96 중량%, 도전제로 카본 블랙(carbon black) 2 중량%, 바인더로 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVdF) 2 중량%를 용매인 N-메틸-2-피롤리돈(NMP)에 첨가하여 양극 형성용 조성물을 제조하였다. 상기 양극 형성용 조성물을 두께 20 μm 의 양극 집전체인 알루미늄(Al) 박막에 도포하고, 건조하여 양극을 제조한 후, 롤 프레스(roll press)를 실시하여 양극을 제조하였다.

[173] 또한, 음극 활물질로 탄소 분말, 바인더로 PVdF, 도전제로 카본 블랙(carbon black)을 각각 96 중량%, 3 중량% 및 1 중량%로 하여 용매인 NMP에 첨가하여 음극 형성용 조성물을 제조하였다. 상기 음극 형성용 조성물을 두께가 10 μm 의 음극 집전체인 구리(Cu) 박막에 도포하고, 건조하여 음극을 제조한 후, 롤 프레스(roll press)를 실시하여 음극을 제조하였다.

[174] 이와 같이 제조된 양극과 음극 사이에 폴리프로필렌/폴리에틸렌/폴리프로필렌 (PP/PE/PP) 3층으로 이루어진 분리막을 개재시켜 전지 조립체를 제작한 후, 상기 전지 조립체를 전지 케이스에 넣고, 상기 전해액을 주액하였다.

[175] ii) 충전단계

[176] 상기 단계 i)에서 얻은 전지 케이스의 전해액 주입구를 밀봉한 후, 제1 충전 공정으로서 4.2V까지 0.1C의 정전류 조건에서 충전을 수행하였다.

[177] 비교예 2

[178] 단계 i) 제1 전해액 주액 단계

[179] <제1 전해액의 제조>

[180] 프로필렌 카보네이트(PC): 에틸렌 카보네이트(EC): 에틸메틸 카보네이트(EMC)=3:3:4 (부피비)의 조성을 갖는 비수성 유기 용매, 리튬염으로서 비수성 전해액 총량을 기준으로 LiPF_6 1 M 0.25ml, 및 첨가제로서 비수성 전해액 총량을 기준으로, 1,3-프로판 설통(PS) 1 중량%를 첨가하여 제1 전해액을 제조하였다.

[181] <제1 전해액 주액 단계>

[182] 상기 비교예 1에서 제조된 양극 및 음극 사이에 폴리프로필렌/폴리에틸렌/폴리프로필렌 (PP/PE/PP) 3층으로 이루어진 분리막을 개재시켜 전지 조립체를 제작한 후, 상기 전지 조립체를 전지 케이스에 넣고, 상기 제1 전해액을 주액하였다.

[183] 단계 ii) 제1 충전단계

[184] 상기 단계 i)에서 얻은 전지 케이스의 전해액 주입구를 밀봉하지 않은 상태로, 제1 충전 공정으로서 4.2V까지 0.1C의 정전류 조건에서 제1 충전을 수행하였다.

[185] 단계 iii) 제2 전해액 주액 단계

[186] <제2 전해액의 제조>

[187] 프로필렌 카보네이트(PC): 에틸렌 카보네이트(EC): 에틸메틸

카보네이트(EMC)=3:3:4 (부피비)의 조성을 갖는 비수성 유기 용매에, 리튬염으로서 비수성 전해액 총량을 기준으로 LiFSI 1 M 0.25ml을 첨가하여 제2 전해액을 제조한 후, 상기 상기 단계 ii)에서 제1충전한 전극 조립체에 주액 하였다.

[188] 단계 iv) 제2 충전단계

[189] 상기 단계 iii)에서 얻은 전지 케이스의 전해액 주입구를 밀봉한 후, 제2 충전 공정으로서 4.2V까지 0.2C의 정전류 조건에서 제2 충전을 수행하였다.

[190] 비교예 3

[191] 상기 비교예 2의 리튬 이차전지의 제조방법에 있어서, 상기 제1 전해액 제조시 리튬염으로서 LiPF_6 대신 LiFSI을 사용하고, 제2 전해액 제조시 리튬염으로서 LiFSI 대신 LiPF_6 을 사용하고, 그리고 첨가제로서 1,3-프로판 설통(PS)을 더 사용한 것을 제외하고는, 비교예 2와 동일한 방법으로 수행하여 리튬 이차전지를 제조하였다.

[192] 비교예 4

[193] 상기 비교예 1의 리튬 이차전지의 제조방법에 있어서, 프로필렌 카보네이트(PC): 에틸렌 카보네이트(EC): 에틸메틸 카보네이트(EMC) 3:3:4 (부피비)의 조성을 갖는 비수성 유기 용매에, 리튬염으로서 비수성 전해액 총량을 기준으로 LiPF_6 1 M 0.5ml, 및 첨가제로서 비수성 전해액 총량을 기준으로, 1,3 프로판 설통 1 중량% 및 비닐렌 카보네이트(VC) 1 중량%을 첨가하여 제조한 전해액을 사용하는 것을 제외하고는, 비교예 1과 동일한 방법으로 수행하여 리튬 이차전지를 제조하였다.

[194] 비교예 5

[195] 상기 비교예 3의 리튬 이차전지의 제조방법에 있어서, 프로필렌 카보네이트(PC): 에틸렌 카보네이트(EC): 에틸메틸 카보네이트(EMC) =3:3:4 (부피비)의 조성을 갖는 비수성 유기 용매에, 리튬염으로서 비수성 전해액 총량을 기준으로 LiPF_6 1 M 0.5ml, 및 첨가제로서 비수성 전해액 총량을 기준으로, 비닐렌 카보네이트(VC) 1 중량%을 첨가하여 제조한 전해액을 사용하는 것을 제외하고는, 비교예 3과 동일한 방법으로 수행하여 리튬 이차전지를 제조하였다.

[196] 상기 실시예 1 내지 8, 및 비교예 1 내지 5에서 사용한 SEI 막 형성용 조성물, 그리고 제1 및 제2 전해액의 조성은 하기 표 1과 같다.

[197] [표1]

	음극 SEI 막 형성용 조성물	제1 전해액	제2 전해액
실시 예1	○(조성A)	○(PC/EC/EMC=3/3/4, LiPF ₆ 1M, PS 1중량%)	○(PC/EC/EMC=3/3/4, LiFSI 1M)
실시 예2	○(조성A)	○(PC/EC/EMC=3/3/4, LiPF ₆ 1M, PS 1중량%)	×
실시 예3	○(조성B)	○(PC/EC/EMC=3/3/4, LiPF ₆ 1M, PS 1중량%)	○(PC/EC/EMC=3/3/4, LiFSI 1M)
실시 예4	○(조성C)	○(PC/EC/EMC=3/3/4, LiPF ₆ 1M, PS 1중량%)	×
실시 예5	○(조성D)	○(PC/EC/EMC=3/3/4, LiPF ₆ 1M, PS 1중량%)	○(PC/EC/EMC=3/3/4, LiFSI 1M)
실시 예6	○(조성E)	○(PC/EC/EMC=3/3/4, LiPF ₆ 1M, PS 1중량%)	×
실시 예7	○(조성F)	○(PC/EC/EMC=3/3/4, LiPF ₆ 1M, PS 1중량%)	(PC/EC/EMC=3/3/4, LiFSI 1M)
실시 예8	○(조성G)	○(PC/EC/EMC=3/3/4, LiPF ₆ 1M, PS 1중량%)	×
비교 예1	×	○(PC/EC/EMC=3/3/4, LiPF ₆ 0.5M, LiFSI 0.5M)	×
비교 예2	×	○(PC/EC/EMC=3/3/4, LiPF ₆ 1M, PS 1중량%)	(PC/EC/EMC=3/3/4, LiFSI 1M)
비교 예3	×	○(PC/EC/EMC=3/3/4, LiFSI 1M)	(PC/EC/EMC=3/3/4, LiPF ₆ 1M, PS 1중량%)
비교 예4	×	○(PC/EC/EMC=3/3/4, LiPF ₆ 1M, PS 1중량%, VC 1중량%)	×
비교 예5	×	○(EC/EMC/DMC=3/3/4, LiPF ₆ 1M, VC 1중량%)	○(PC/EC/EMC=3/3/4, LiPF ₆ 1M, PS 1중량%)

[198] 상기 표 1에서, 용매의 혼합비 기준은 부피비이며,

[199] 조성A : EC/EMC/DMC=3/3/4, LiPF₆ 1M, VC 1중량%[200] 조성B : EC/EMC/DMC=3/3/4, LiPF₆ 1M, FEC 1중량%[201] 조성C : EC/EMC/DMC=3/3/4, LiPF₆ 0.9M, LiODFB 0.1M

- [202] 조성D : EC/EMC/DMC=3/3/4, LiPF₆ 0.9M, LiFSI 0.1M
- [203] 조성E : EC/EMC/DMC=3/3/4, LiPF₆ 0.9M, LiF₂O₂P 0.1M
- [204] 조성F : EC/EMC/DMC=3/3/4, LiPF₆ 1M, 피리미딘 0.5중량%
- [205] 조성G : EC/EMC/DMC=3/3/4, LiPF₆ 1M, PS 0.5중량%이다.
- [206] 실험예 1 : 출력 특성 실험
- [207] 실시예 1과 2, 및 비교예 1과 4의 리튬 이차전지를 상온에서 SOC(충전 심도) 별로 0.5C로 10초간 방전하여 발생하는 전압차로 출력을 계산하였다. 그 결과를 도 3에 나타내었다.
- [208] 도 3에 나타낸 바와 같이, 전극 상에 SEI 막을 형성하는 전처리 단계를 수행한 실시예 1과 2의 리튬 이차전지는, SEI 막 형성 전처리 단계를 수행하지 않은 비교예 1 및 4와 비교하여 출력 특성이 현저히 향상되었다.
- [209] 구체적으로 살펴보면, 전극 상에 SEI 막을 형성하는 전처리 단계를 수행하면서, 전해액 주액 및 충전 단계를 2회 실시한 실시예 1의 경우, 비교예 1 및 4에 비해 SOC 90(%)에서 약 15% 내지 70%까지 향상됨을 알 수 있다.
- [210] 또, 실시예 2와 비교예 4를 비교해 보면, 전극 상에 SEI 막을 형성하는 전처리 단계를 수행하지 않은 비교예 4는 실시예 2에 비해 약 15% 내지 20%까지 감소함을 알 수 있다.
- [211] 따라서, 전해액 주액 및 충전 단계 이전에 전극 상에 SEI 막을 형성하는 전처리 단계를 수행하는 경우, 출력특성이 현저히 향상되었음을 알 수 있다.
- [212] 실험예 2 : 수명 특성 실험
- [213] 실시예 1 내지 5, 및 비교예 1 내지 4의 리튬 이차전지를 상온에서 정전류/정전압(CC/CV) 조건에서 4.2V/ 3.25mA까지 1C로 충전한 다음, 정전류(CC) 조건에서 3.03V까지 3C로 방전하고, 그 방전 용량을 측정하였다. 이를 1 내지 80 사이클로 반복 실시하였고, 측정한 방전 용량을 도 4에 나타내었다.
- [214] 도 4에서 알 수 있는 바와 같이, 본 발명에 따라, 전극 상에 SEI 막을 형성하는 전처리 단계를 수행하는 경우의 실시예 1 내지 5는, 그렇지 않은 비교예 1 내지 4에 비해 수명 특성이 현저히 향상됨을 알 수 있다.
- [215] 구체적으로 살펴보면, 전극 상에 SEI 막을 형성하는 전처리 단계를 수행하면서, 전해액 주액 및 충전 단계를 1회 이상 실시한 실시예 1의 경우, 비교예 1 내지 4에 비해 초기 방전 용량은 유사함을 나타내었으나 약 10회 사이클 이후 방전 용량이 현저히 향상됨을 알 수 있다.
- [216] 즉, 실시예 1 내지 5의 이차전지는 1회 내지 80회까지 수명 특성 결과 그래프의 기울기가 완만하여 80회째 방전 용량이 초기 방전 용량에 비해 거의 감소하지 않은데 반해, 비교예 1 내지 4의 경우 30회째 사이클 이후 현저히 감소하였고, 80회째 사이클에서는 실시예 1에 비해 수명특성이 약 5% 내지 15%까지 감소함을 확인하였다.
- [217] 또한, 전해액 주액 단계 및 충전 단계를 동일 조건에서 2회 실시한 비교예 1과

2를 비교하여 보면, 전해액 주액 및 충전 단계 이전에 전극 상에 SEI 막을 형성하는 전처리 단계를 수행 유무에 따라 약 11% 정도 감소함을 보였다.

[218] 따라서, 전해액 주액 및 충전 단계 이전에 전극 상에 SEI 막을 형성하는 전처리 단계를 수행하는 경우, 수명 특성이 현저히 향상되었음을 알 수 있다.

[219] 실험예 3 : 스웰링(swelling) 특성 실험

[220] 실시예 2 내지 8, 그리고 비교예 4 및 5의 리튬 이차전지를 상온에서 정전류/정전압(CC/CV) 조건에서 4.2V/3.25mA까지 1C로 충전한 다음, 오븐에 넣고 1시간 동안 85 °C로 승온 후 4시간 온도 유지 후의 전지 두께를 측정하였다. 초기 두께에서 부풀어 오른 정도를 표 2에 나타내었다.

[221] [표2]

	부풀어 오른 정도(mm)
실시예 2	0.31
실시예 3	0.25
실시예 4	0.44
실시예 5	0.50
실시예 6	0.36
실시예 7	0.40
실시예 8	0.38
비교예 4	1.40
비교예 5	1.55

[222] 상기 표 2에 나타낸 바와 같이, 실시예 2 내지 8의 경우 비교예 4 및 5에 비해 스웰링 특성이 현저히 감소함을 알 수 있다.

[223] 일례로, 실시예 2의 전지는 부풀어 오른 정도가 0.31 nm이고, 비교예 4는 1.40 nm로서, 실시예 2의 전극의 초기 두께에서 부풀어 오른 정도는 비교예 4에 비해 약 35%까지 감소함을 확인하였다.

청구범위

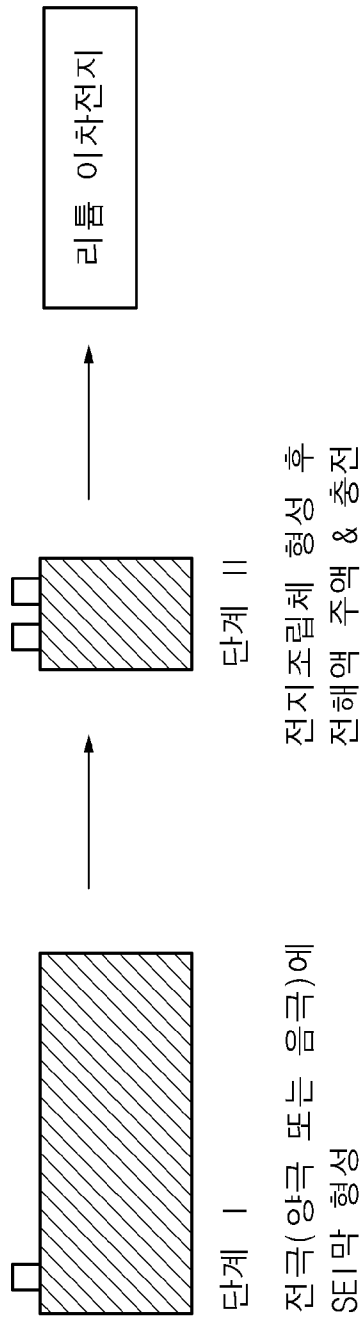
- [청구항 1] SEI(solid electrolyte interphase) 막 형성을 조성물에, 전극을 함침시킨 후 전압을 인가하여 상기 전극 상에 SEI 막을 형성하는 전처리 단계, 및 상기 SEI 막이 형성된 전극을 이용하여 전지 조립체를 제조한 후, 이를 전지 케이스에 넣고, 전해액 주액 및 충전의 조합 공정을 1회 이상 수행하는 단계를 포함하며, 상기 SEI 막 형성을 조성물은 리튬염, 비수계 유기용매, 및 전기 화학적 산화 또는 환원 분해반응에 의해 SEI 막을 형성하는 SEI 막 형성제를 포함하는 것인 리튬 이차전지의 제조방법.
- [청구항 2] 제1항에 있어서, 상기 SEI 막 형성제는 불포화 결합을 포함하는 환형 카보네이트계 화합물; 할로젠 원자를 포함하는 환형 또는 사슬형 카보네이트계 화합물; 옥살라토 착물을 음이온으로 하는 리튬염; 이미드계 리튬염; 플루오로포스페이트계 리튬염; 분자내 질소원자를 2개 이상 포함하는 6원 방향족 헤테로 고리 화합물; 및 설통계 화합물로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물을 포함하는 리튬 이차전지의 제조방법.
- [청구항 3] 제1항에 있어서, 상기 SEI 막 형성제는 비닐렌 카보네이트, 메틸비닐렌 카보네이트, 에틸 비닐렌 카보네이트, 프로필 비닐렌 카보네이트, 디메틸 비닐렌 카보네이트 및 비닐 에틸렌 카보네이트로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물을 포함하는 것인 리튬 이차전지의 제조방법.
- [청구항 4] 제1항에 있어서, 상기 SEI 막 형성제는 상기 SEI 막 형성을 조성물 총 중량에 대하여 0.1 중량% 내지 10 중량%의 양으로 포함되는 것인 리튬 이차전지의 제조방법.
- [청구항 5] 제1항에 있어서, 상기 리튬염은 LiPF_6 , LiAsF_6 , LiCF_3SO_3 , LiBF_4 , LiBF_6 , LiSbF_6 , LiAlO_4 , LiAlCl_4 , LiSO_3CF_3 및 LiClO_4 로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물을 포함하는 것인 리튬 이차전지의 제조방법.
- [청구항 6] 제1항에 있어서, 상기 SEI 막 형성은 0.01 C 내지 5 C의 정전류 조건에서 0.005 V 내지 4.5 V의 전압을 인가하여 수행되는 것인 리튬 이차전지의 제조방법.
- [청구항 7] 제1항에 있어서, 상기 SEI 막 형성은 상기 전극이 양극인 경우, 0.01 C 내지 5 C의 정전류 조건에서 1 V 내지 4.5 V의 전압을 1 시간 내지 24 시간 인가하여 수행되는 것인 리튬 이차전지의 제조방법.

- [청구항 8] 제1항에 있어서,
상기 SEI 막 형성은 상기 전극이 음극인 경우, 0.01 C 내지 5 C의 정전류 조건에서 0.005 V 내지 4.5 V의 전압을 1 내지 24 시간 인가하여 수행되는 것인 리튬 이차전지의 제조방법.
- [청구항 9] 제1항에 있어서,
상기 전해액 주액 및 충전의 조합 공정은 1회 내지 3회 수행되는 것인 리튬 이차전지의 제조방법.
- [청구항 10] 제1항에 있어서,
상기 전해액 주액 및 충전의 조합 공정은,
상기 전지 케이스에 제1 전해액을 주입하여 전지셀을 제조하는 제1 주액단계; 및
상기 전지셀을 충전하는 제1 충전단계를 포함하는 것인 리튬 이차전지의 제조방법.
- [청구항 11] 제1항에 있어서,
상기 전해액 주액 및 충전의 조합 공정은,
상기 전지 케이스에 제1 전해액을 주입하여 전지셀을 제조하는 제1 주액단계;
상기 전지셀을 충전하는 제1 충전단계;
상기 충전된 전지셀에 제2 전해액을 주입하는 제2 주액단계; 및
상기 제2 전해액이 주입된 전지셀을 충전하는 제2 충전단계를 포함하는 것인 리튬 이차전지의 제조방법.
- [청구항 12] 제10항 또는 제11항에 있어서,
상기 제1 전해액은 LiPF_6 , LiAsF_6 , LiCF_3SO_3 , LiBF_4 , LiBF_6 , LiSbF_6 , 및 LiSO_3CF_3 로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나 또는 둘 이상의 리튬염을 포함하고,
상기 전극은 알루미늄 집전체를 포함하며,
상기 제1 충전단계 후, 상기 집전체 상에 AlF_3 피막이 형성되는 것인 리튬 이차전지의 제조방법.
- [청구항 13] 제10항 또는 제11항에 있어서,
상기 제1 전해액은 설펜산 에스테르계 첨가제를 더 포함하는 것인 리튬 이차전지의 제조방법.
- [청구항 14] 제13항에 있어서,
상기 설펜산 에스테르계 첨가제는 1,3-프로판설펜, 1,4-부탄 설펜, 2,4-부탄 설펜 및 환식 디설펜산 에스테르로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물을 포함하는 것인 리튬 이차전지의 제조방법.
- [청구항 15] 제11항에 있어서,
상기 제2 전해액은 이미드계 리튬염을 포함하는 것인 리튬 이차전지의

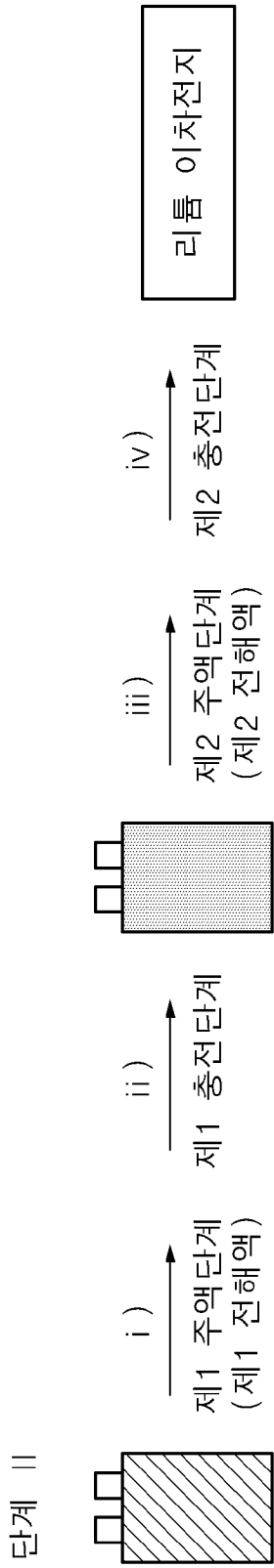
- 제조방법.
- [청구항 16] 제15항에 있어서,
 상기 이미드계 리튬염은 리튬 비스플루오로설포닐 이미드, 리튬 비스트리플루오로메탄설포닐 이미드 및 리튬 비스(퍼플루오로에틸설포닐 이미드)로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물을 포함하는 것인 리튬 이차전지의 제조방법.
- [청구항 17] 제11항에 있어서,
 상기 제2 전해액은 니트릴계 화합물 및 포스페이트계 화합물로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나, 또는 이들의 혼합물을 더 포함하는 것인 리튬 이차전지의 제조방법.
- [청구항 18] 제10항 또는 제11항에 있어서,
 상기 제1 충전단계는 0.01 C 내지 5 C의 정전류 조건에서 1.0 V 내지 4.5 V의 전압을 인가하여 수행되는 것인 리튬 이차전지의 제조방법.
- [청구항 19] 제11항에 있어서,
 상기 제1 충전단계는 제1 전해액 주입 후 전지 케이스를 밀봉하지 않은 상태로 수행되는 것인 리튬 이차전지의 제조방법.
- [청구항 20] 제11항에 있어서,
 상기 제2 충전단계는 0.01 C 내지 5 C의 정전류 조건에서 2.0 V 내지 4.5 V의 전압을 인가하여 수행되는 것인 리튬 이차전지의 제조방법.
- [청구항 21] 제11항에 있어서,
 상기 제2 충전단계는 제2 전해액 주입 후 전지 케이스를 밀봉한 상태로 수행되는 것인 리튬 이차전지의 제조방법.
- [청구항 22] 제10항 또는 제11항에 있어서,
 상기 SEI 막 형성제는 불포화 결합을 포함하는 환형 카보네이트계 화합물을 포함하고,
 상기 제1 전해액은 LiPF_6 , LiAsF_6 , LiCF_3SO_3 , LiBF_4 , LiBF_6 , LiSbF_6 , 및 LiSO_3CF_3 로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나 또는 둘 이상의 리튬염을 포함하는 것인 리튬 이차전지의 제조방법.
- [청구항 23] 제22항에 있어서,
 상기 제1 전해액은 설펜산 에스테르계 첨가제를 더 포함하는 것인 리튬 이차전지의 제조방법.
- [청구항 24] 제11항에 있어서,
 상기 SEI 막 형성제는 불포화 결합을 포함하는 환형 카보네이트계 화합물을 포함하고,
 상기 제1 전해액은 LiPF_6 , LiAsF_6 , LiCF_3SO_3 , LiBF_4 , LiBF_6 , LiSbF_6 , 및 LiSO_3CF_3 로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나 또는 둘 이상의 리튬염; 및 설펜산 에스테르계 첨가제를 포함하며, 그리고
 상기 제2 전해액은 이미드계 리튬염을 포함하는 것인 리튬 이차전지의

- 제조방법.
- [청구항 25] 제1항에 있어서,
상기 전지 조립체는 젤리 롤형, 스택형, 및 스택/폴딩형 중 선택된 어느 하나인 것인 리튬 이차전지의 제조방법.
- [청구항 26] 제1항에 있어서,
상기 리튬 이차전지는 원통형, 각형 또는 파우치형인 것인 리튬 이차전지의 제조방법.
- [청구항 27] 제1항에 따른 제조방법에 의해 제조된 리튬 이차전지.
- [청구항 28] 제27항에 있어서,
상기 리튬 이차전지는, 전극의 표면 상에 SEI 막 형성제 유래 SEI 막, 및 상기 SEI 막 상에 전해액의 전기화학적 산화 또는 환원반응에 의해 생성된 1층 이상의 피막이 형성된 전극을 포함하며,
상기 SEI 막 형성제는 불포화 결합을 포함하는 환형 카보네이트계 화합물; 할로젠 원자를 포함하는 환형 또는 사슬형 카보네이트계 화합물; 옥살라토 착물을 음이온으로 하는 리튬염; 이미드계 리튬염; 플루오로포스페이트계 리튬염; 분자내 질소원자를 2개 이상 포함하는 6원 방향족 헤테로 고리 화합물; 및 설통계 화합물로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물을 포함하는 것인 리튬 이차전지.
- [청구항 29] 제27항에 있어서,
상기 리튬 이차전지는, 전극의 표면 상에 불포화 결합을 포함하는 환형 카보네이트계 화합물 유래 SEI 막, 및 상기 SEI 막 상에 설통산 에스테르계 첨가제 유래 피막이 형성된 전극을 포함하는 것인 리튬 이차전지.
- [청구항 30] 제27항에 있어서,
상기 리튬 이차전지는, 전극 표면 상에 불포화 결합을 포함하는 환형 카보네이트계 화합물 유래 SEI 막; 상기 SEI 막 상에 설통산 에스테르계 첨가제 유래 피막; 그리고 상기 설통산 에스테르계 첨가제 유래 피막 상에 이미드계 리튬염 유래 피막이 형성된 전극을 포함하는 것인 리튬 이차전지.
- [청구항 31] 제27항에 따른 리튬 이차전지를 단위셀로 포함하는 전지모듈.
- [청구항 32] 제31항에 따른 전지모듈을 포함하는 전지팩.
- [청구항 33] 제32항에 있어서,
중대형 디바이스의 전원으로 사용되는 것인 전지팩.
- [청구항 34] 제33항에 있어서,
상기 중대형 디바이스가 전기자동차, 하이브리드 전기자동차, 플러그-인 하이브리드 전기자동차 및 전력 저장용 시스템으로 이루어진 군에서 선택되는 것인 전지팩.

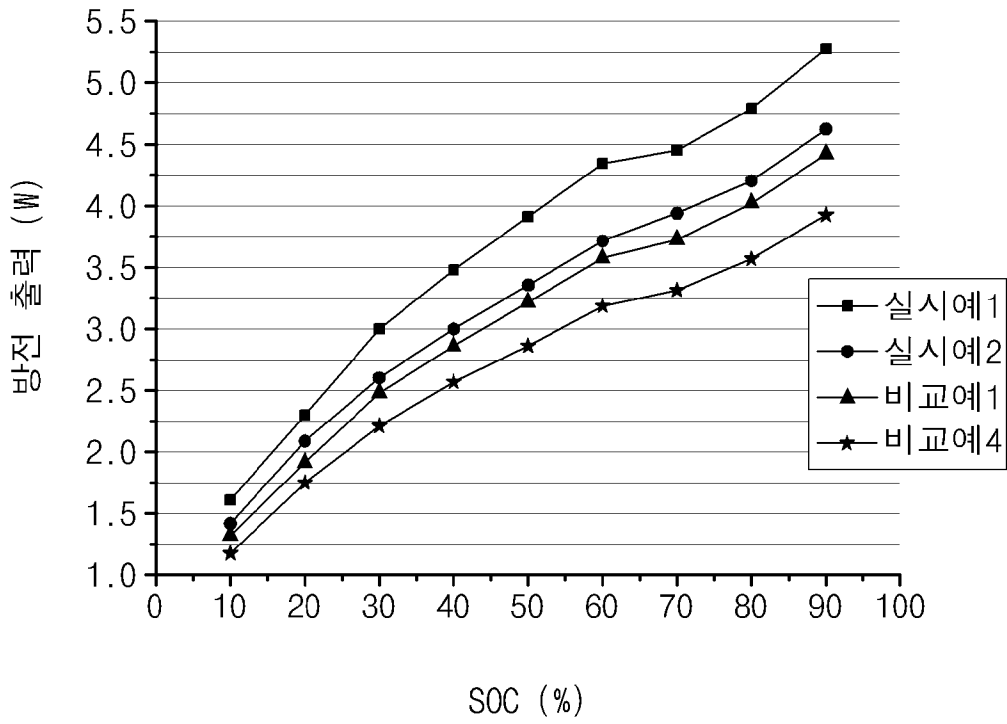
[도1]



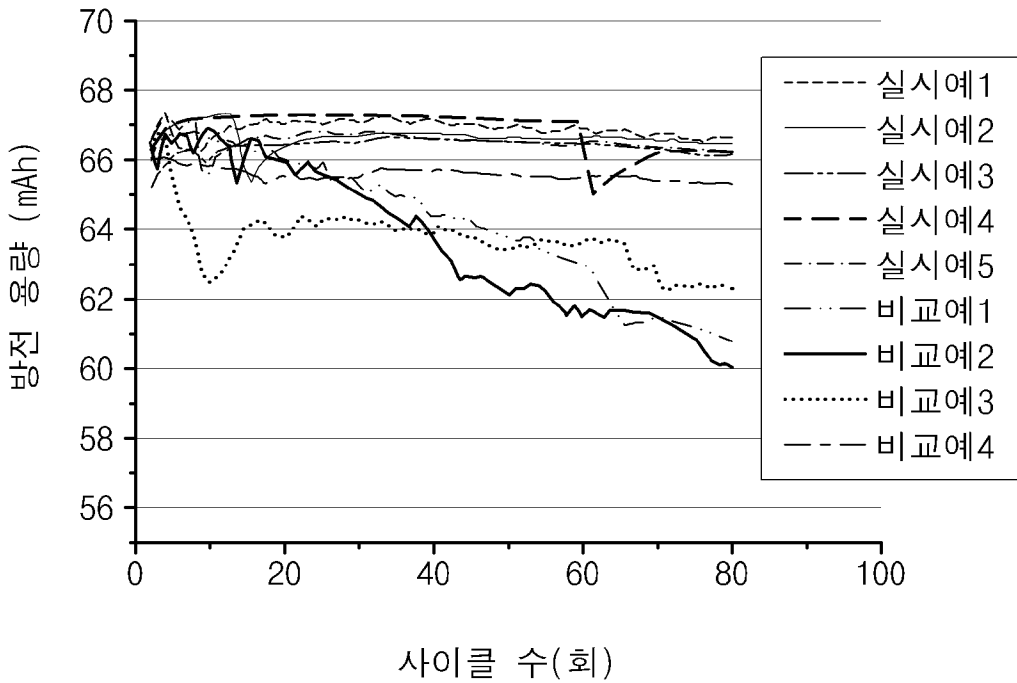
[도2]



[도3]



[도4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2015/009527

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 10/058(2010.01)i, H01M 10/052(2010.01)i, H01M 10/0567(2010.01)i, H01M 10/44(2006.01)i, H01M 2/10(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M 10/058; H01M 10/40; H01M 4/38; H01M 4/36; H01M 4/02; H01M 10/052; H01M 10/04; H01M 10/0568; H01M 4/505; H01M 10/0567; H01M 10/44; H01M 2/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above
Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: SEI, lithium salt, non-aqueous organic solvent, pre-processing, secondary battery

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2008-004424 A (TOYOTA MOTOR CORPORATION) 10 January 2008 See claim 1; paragraph [0013].	1-34
Y	KR 10-2013-0134242 A (LG CHEM, LTD.) 10 December 2013 See claim 1; paragraphs [0018], [0020], [0024]-[0027], [0048]-[0051].	1-34
Y	KR 10-2005-0041513 A (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 04 May 2005 See abstract; page 4.	11,15-17,19-21,24
A	KR 10-2012-0106672 A (SANYO ELECTRIC CO., LTD.) 26 September 2012 See claims 1-6; paragraphs [0021]-[0022], [0049].	1-34
A	KR 10-2009-0021768 A (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 04 March 2009 See claims 1, 12, 14; paragraph [0041].	1-34



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

11 DECEMBER 2015 (11.12.2015)

Date of mailing of the international search report

14 DECEMBER 2015 (14.12.2015)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2015/009527

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
JP 2008-004424 A	10/01/2008	NONE	
KR 10-2013-0134242 A	10/12/2013	KR 10-1481860 B1	14/01/2015
KR 10-2005-0041513 A	04/05/2005	KR 10-0987377 B1	12/10/2010
KR 10-2012-0106672 A	26/09/2012	CN 100449850 C CN 1661846 A JP 2005-243504 A JP 2006-196250 A KR 10-1280122 B1 KR 10-2006-0042201 A US 2005-0191553 A1 US 7416813 B2	07/01/2009 31/08/2005 08/09/2005 27/07/2006 28/06/2013 12/05/2006 01/09/2005 26/08/2008
KR 10-2009-0021768 A	04/03/2009	KR 10-1429763 B1	19/08/2014

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))
H01M 10/058(2010.01)i, H01M 10/052(2010.01)i, H01M 10/0567(2010.01)i, H01M 10/44(2006.01)i, H01M 2/10(2006.01)i

B. 조사된 분야
 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)
 H01M 10/058; H01M 10/40; H01M 4/38; H01M 4/36; H01M 4/02; H01M 10/052; H01M 10/04; H01M 10/0568; H01M 4/505; H01M 10/0567; H01M 10/44; H01M 2/10

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌
 한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC
 일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))
 eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: SEI, 리튬염, 비수계 유기용매, 전처리, 이차전지

C. 관련 문헌

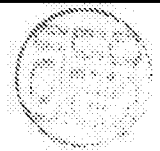
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	JP 2008-004424 A (TOYOTA MOTOR CORPORATION) 2008.01.10 청구항 1; 단락 [0013] 참조.	1-34
Y	KR 10-2013-0134242 A (주식회사 엘지화학) 2013.12.10 청구항 1; 단락 [0018], [0020], [0024]-[0027], [0048]-[0051] 참조.	1-34
Y	KR 10-2005-0041513 A (삼성에스디아이 주식회사) 2005.05.04 요약; 페이지 4 참조.	11, 15-17, 19-21, 24
A	KR 10-2012-0106672 A (산요덴키가부시카가이사) 2012.09.26 청구항 1-6; 단락 [0021]-[0022], [0049] 참조.	1-34
A	KR 10-2009-0021768 A (삼성에스디아이 주식회사) 2009.03.04 청구항 1, 12, 14; 단락 [41] 참조.	1-34

추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:
 “A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌
 “E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌
 “L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌
 “O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌
 “P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌
 “T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌
 “X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.
 “Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.
 “&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일 2015년 12월 11일 (11.12.2015)	국제조사보고서 발송일 2015년 12월 14일 (14.12.2015)
--	---

ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-472-7140	심사관 이동욱 전화번호 +82-42-481-8163
---	------------------------------------



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
JP 2008-004424 A	2008/01/10	없음	
KR 10-2013-0134242 A	2013/12/10	KR 10-1481860 B1	2015/01/14
KR 10-2005-0041513 A	2005/05/04	KR 10-0987377 B1	2010/10/12
KR 10-2012-0106672 A	2012/09/26	CN 100449850 C CN 1661846 A JP 2005-243504 A JP 2006-196250 A KR 10-1280122 B1 KR 10-2006-0042201 A US 2005-0191553 A1 US 7416813 B2	2009/01/07 2005/08/31 2005/09/08 2006/07/27 2013/06/28 2006/05/12 2005/09/01 2008/08/26
KR 10-2009-0021768 A	2009/03/04	KR 10-1429763 B1	2014/08/19