



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0059256  
(43) 공개일자 2019년05월30일

- |  |   |
|--|---|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)<br/>H01M 10/0567 (2010.01) C07D 233/58 (2006.01)<br/>H01M 10/052 (2010.01) H01M 10/42 (2014.01)</p> <p>(52) CPC특허분류<br/>H01M 10/0567 (2013.01)<br/>C07D 233/58 (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2018-0145685</p> <p>(22) 출원일자 2018년11월22일<br/>심사청구일자 없음</p> <p>(30) 우선권주장<br/>1020170156345 2017년11월22일 대한민국(KR)</p> | <p>(71) 출원인<br/>주식회사 엘지화학<br/>서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)</p> <p>(72) 발명자<br/>임영민<br/>대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원 내</p> <p>이경미<br/>대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원 내</p> <p>이철행<br/>대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원 내</p> <p>(74) 대리인<br/>특허법인태평양</p> |
|--|---|

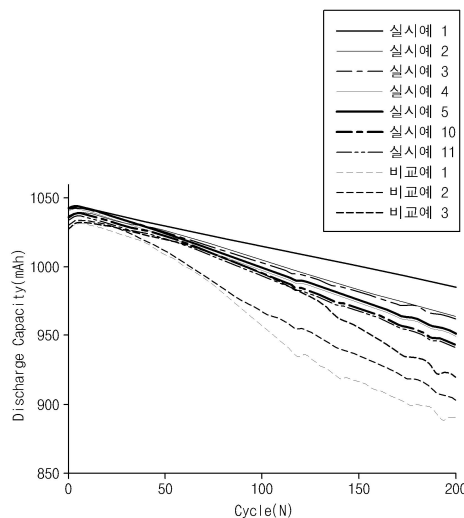
전체 청구항 수 : 총 9 항

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

**(57) 요약**

본 발명은 리튬염, 카보네이트계 용매 및 프로필 프로피오네이트를 포함하는 비수계 용매 및 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 리튬 이차전지용 비수전해액 및 이를 구비한 리튬 이차전지에 관한 것이다.

**대표도** - 도1



(52) CPC특허분류

*H01M 10/052* (2013.01)

*H01M 10/4235* (2013.01)

---

**명세서**

**청구범위**

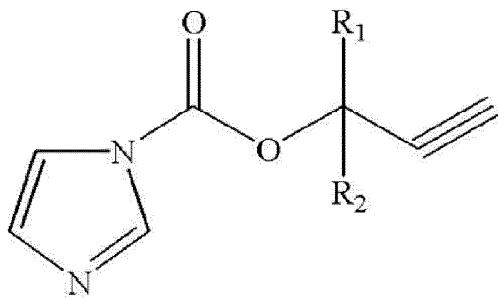
**청구항 1**

리튬염,

카보네이트계 용매 및 프로필 프로피오네이트를 포함하는 비수계 용매 및

하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 것인 리튬 이차전지용 비수전해액:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>는 각각 독립적으로 수소 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 6의 알킬기이다.

**청구항 2**

제1항에 있어서,

상기 비수계 용매는 상기 카보네이트계 용매와 프로필 프로피오네이트를 2:8 내지 4:6의 중량비율로 포함하는 것인 리튬 이차전지용 비수전해액.

**청구항 3**

제1항에 있어서,

상기 카보네이트계 용매는 에틸렌 카보네이트인 것인 리튬 이차전지용 비수전해액.

**청구항 4**

제1항에 있어서,

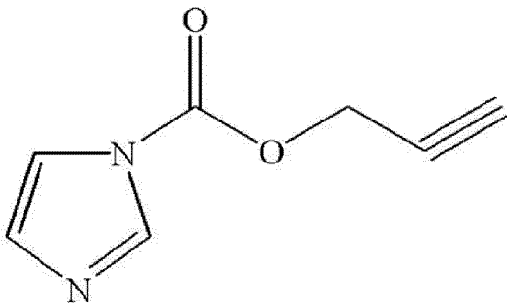
상기 비수계 용매는 에틸 프로피오네이트를 추가로 포함하는 것인 리튬 이차전지용 비수전해액.

**청구항 5**

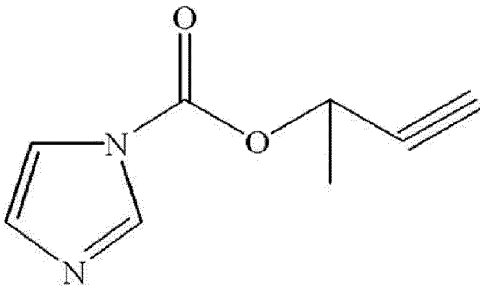
청구항 1에 있어서,

상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 하기 화학식 1a 내지 화학식 1c로 표시되는 화합물들로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 리튬 이차전지용 비수전해액.

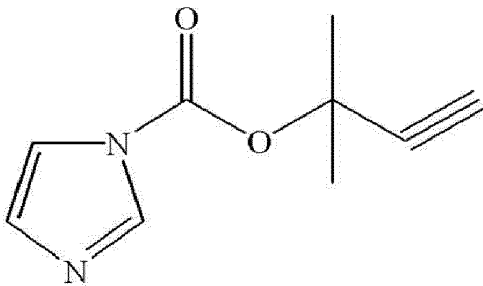
[화학식 1a]



[화학식 1b]



[화학식 1c]



### 청구항 6

청구항 5에 있어서,

상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 상기 화학식 1b 및 화학식 1c로 표시되는 화합물들로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 리튬 이차전지용 비수전해액.

### 청구항 7

청구항 1에 있어서,

상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 비수전해액 전체 중량을 기준으로 0.01 중량% 내지 11.5 중량%로 포함되는 것인 리튬 이차전지용 비수전해액.

### 청구항 8

청구항 1에 있어서,

상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 비수전해액 전체 중량을 기준으로 0.1 중량% 내지 10 중량%로 포함되는 것인 리튬 이차전지용 비수전해액.

**청구항 9**

청구항 1의 리튬 이차전지용 비수전해액을 포함하는 리튬 이차전지.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 가스 발생을 억제할 수 있는 리튬 이차전지용 비수전해액 및 이를 포함하는 리튬 이차전지에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 정보 통신 산업의 발전에 따라 전자 기기의 소형화, 경량화, 박형화 및 휴대화가 요구됨에 따라, 이러한 전자 기기의 전원으로 사용되는 리튬 이차전지의 고에너지 밀도화에 대한 요구가 높아지고 있다.

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

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

[0005] 현재 적용되고 있는 리튬 이차전지는 리튬이온을 흡장 및 방출할 수 있는 카본계 음극과, 리튬 함유 전이금속 산화물로 이루어진 양극, 및 혼합 카보네이트계 비수성 유기용매에 리튬염이 적당량 용해된 비수전해액으로 구성되며, 충전에 의해 양극으로부터 나온 리튬 이온이 카본계 음극에 삽입되고 방전시 다시 탈리되는 현상을 반복하면서 충방전이 가능하게 된다.

[0006] 한편, 고용량 및 고출력의 리튬 이차전지를 구현하기 위한 방법 중에서도 리튬 이차전지의 구동 전압을 높이는 것은 가장 효율적이고 용이한 방법이다.

[0007] 하지만 구동 전압이 증가하면 전극 활물질과 전해질의 반응이 증가하기 때문에, 고온에서 열적 내구성이 저감되고, 다량의 가스가 발생하여 셀 팽윤 현상이 나타난다는 문제점이 있다. 이러한 현상은 전지의 구동 전압이 4.35V 이상의 고전압인 경우에 특히 심하게 나타난다.

[0008] 따라서, 고용량 및 고출력의 리튬 이차전지를 개발하기 위하여, 높은 구동 전압에서도 전해액과 전극의 계면 반응을 효과적으로 제어할 수 있는 기술 개발이 요구되고 있다.

**선행기술문헌**

**특허문헌**

[0009] (특허문헌 0001) 일본 등록특허공보 제3911870호

**발명의 내용**

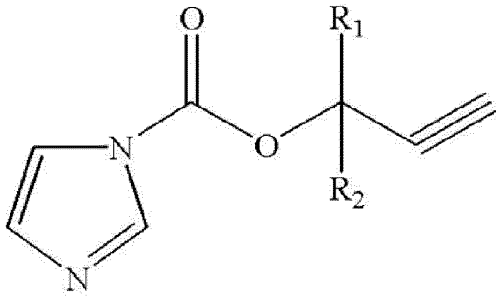
**해결하려는 과제**

[0010] 본 발명은 음극 표면에 안정적인 이온전도성 피막을 형성하여 가스 발생을 효과적으로 억제할 수 있는 리튬 이차전지용 비수전해액을 제공하고자 한다.

[0011] 또한, 본 발명은 상기와 같은 리튬 이차전지용 비수전해액을 포함함으로써 셀 팽윤이 적은 리튬 이차전지를 제공하고자 한다.

**과제의 해결 수단**

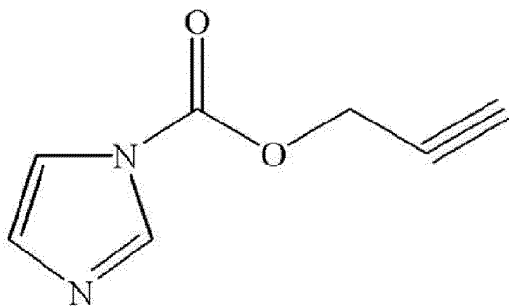
- [0012] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명의 일 실시예에서는
- [0013] 리튬염,
- [0014] 카보네이트계 용매 및 프로필 프로피오네이트를 포함하는 비수계 용매 및
- [0015] 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 이차전지용 비수전해액을 제공한다.
- [0016] [화학식 1]



- [0017]
- [0018] 상기 화학식 1에서,
- [0019] R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>는 각각 독립적으로 수소 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 6의 알킬기이다.

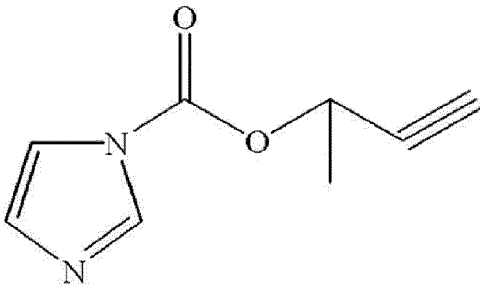
- [0021] 상기 비수계 용매는 상기 카보네이트계 용매와 프로필 프로피오네이트를 2:8 내지 4:6의 중량비율로 포함할 수 있다.
- [0022] 상기 카보네이트계 용매는 에틸렌 카보네이트를 포함할 수 있다.
- [0023] 또한, 상기 비수계 용매는 에틸 프로피오네이트를 추가로 포함할 수 있다.
- [0024] 또한, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 하기 화학식 1a 내지 화학식 1c로 표시되는 화합물들로 이루어진 군으로부터 선택되는 것일 수 있다.

[0025] [화학식 1a]



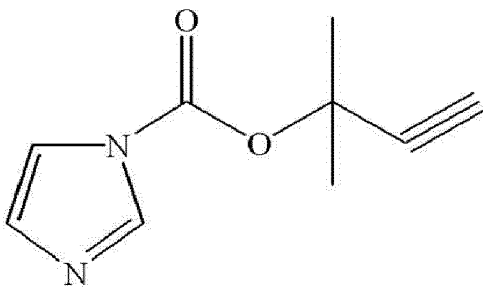
[0026]

[0028] [화학식 1b]



[0029]

[0031] [화학식 1c]



[0032]

[0033] 구체적으로, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 화학식 1b 및 화학식 1c로 표시되는 화합물들로 이루어진 군으로부터 선택되는 것일 수 있다.

[0035] 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 비수전해액 전체 중량을 기준으로 0.01 중량% 내지 11.5 중량%, 구체적으로 0.1 중량% 내지 10 중량%로 포함될 수 있다.

[0036] 또한, 본 발명은 상기 본 발명의 리튬 이차전지용 비수전해액을 포함하는 리튬 이차전지를 제공한다.

**발명의 효과**

[0037] 본 발명에 따르면, 리튬 이차전지용 비수전해액은 비수계 용매로 프로필 프로피오네이트를 60중량% 내지 80중량%로 사용하여 부반응에 민감한 카보네이트계 용매의 사용량을 줄임으로써, 4.35V 이상의 고전압 구동 시 및 고온저장 시에 가스 발생 및 셀 팽윤을 억제할 수 있다. 또한, 본 발명의 리튬 이차전지용 비수전해액은 금속 이온 흡착 성능을 가지고 있는 것으로 알려진 프로파질(propargyl)기와 SEI 막 형성에 효과적인 이미다졸기를 모두 함유한 화합물을 첨가제로 포함함으로써, 음극 표면에 안정한 이온전도성 피막을 형성할 수 있으므로, 이로 인해 양극과 전해질 간의 부반응에 의한 가스 발생이 억제되어, 셀 팽윤을 현저하게 감소시킬 수 있다.

**도면의 간단한 설명**

[0038] 본 명세서에 첨부되는 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 특성 평가 결과를 나타낸 그래프이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0039] 이하, 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.

[0040] 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.

[0041] 본 명세서에서, "포함하다", "구비하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 실시된 특징, 숫자, 단계, 구성 요소 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 구성 요소, 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

[0042] 본 명세서에서, "%"는 명시적인 다른 표시가 없는 한 중량%를 의미한다.

[0044] **리튬 이차전지용 전해질**

[0045] 먼저, 본 발명에 따른 리튬 이차전지용 비수전해액에 대해 설명한다.

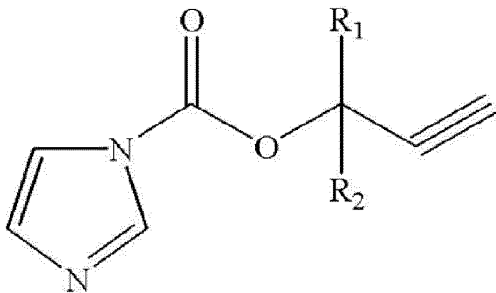
[0046] 본 발명의 리튬 이차전지용 비수전해액은

[0047] 리튬염,

[0048] 카보네이트계 용매 및 프로필 프로피오네이트를 포함하는 비수계 용매 및

[0049] 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함한다.

[0050] [화학식 1]



[0051]

[0052] 상기 화학식 1에서,

[0053] R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>는 각각 독립적으로 수소 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 6의 알킬기이다.

[0055] (1) 리튬염

[0056] 먼저, 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차전지용 전해질에 있어서, 상기 리튬염은 리튬 이차전지용 전해질에 통상적으로 사용되는 것들이 제한 없이 사용될 수 있으며, 예를 들어 양이온으로 Li<sup>+</sup>를 포함하고, 음이온으로는 F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, N(CN)<sub>2</sub><sup>-</sup>, PF<sub>6</sub><sup>-</sup>, BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, AlO<sub>4</sub><sup>-</sup>, AlCl<sub>4</sub><sup>-</sup>, SbF<sub>6</sub><sup>-</sup>, AsF<sub>6</sub><sup>-</sup>, B<sub>10</sub>Cl<sub>10</sub><sup>-</sup>, BF<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>-</sup>, BC<sub>4</sub>O<sub>8</sub><sup>-</sup>, PF<sub>4</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>-</sup>, PF<sub>2</sub>C<sub>4</sub>O<sub>8</sub><sup>-</sup>, (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>PF<sub>4</sub><sup>-</sup>, (CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>PF<sub>3</sub><sup>-</sup>, (CF<sub>3</sub>)<sub>4</sub>PF<sub>2</sub><sup>-</sup>, (CF<sub>3</sub>)<sub>5</sub>PF<sup>-</sup>, (CF<sub>3</sub>)<sub>6</sub>P<sup>-</sup>, CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, (CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N<sup>-</sup>, (FSO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N<sup>-</sup>, CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO<sup>-</sup>, (CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sup>-</sup>, CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, CF<sub>3</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>7</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub><sup>-</sup>, CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub><sup>-</sup>, SCN<sup>-</sup> 및 (CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N<sup>-</sup>로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 어느 하나를 들 수 있다. 구체적으로, 상기 리튬염은 LiCl, LiBr, LiClO<sub>4</sub>, LiPF<sub>6</sub>, LiBF<sub>4</sub>, LiB<sub>10</sub>Cl<sub>10</sub>, LiCF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>, LiCH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>, LiAlCl<sub>4</sub> 및 LiAlO<sub>4</sub>로 이루어진 군으로부터 선택된 단일물 또는 2종 이상의 혼합물을 포함할 수 있다.

[0057] 상기 리튬염은 통상적으로 사용 가능한 범위 내에서 적절히 변경할 수 있으나, 최적의 전극 표면의 부식 방지용 피막 형성 효과를 얻기 위하여, 전해질 내에 0.8 M 내지 2M의 농도, 구체적으로 1M 내지 1.5M로 포함할 수 있다. 만약, 상기 전해질염의 농도가 2M을 초과하는 경우 리튬 이차전지용 전해질의 점도가 과도하게 증가하여 전해질 젖음성이 저하될 수 있고, 피막 형성 효과가 감소할 수 있다. 상기 리튬염의 농도가 0.8M 미만인 경우에는 리튬 이온의 이동성이 감소하여 용량이 특성이 저하될 수 있다.



- [0059] (2) 비수계 용매
- [0060] 한편, 상기 비수계 용매는 카보네이트계 용매와 프로필 프로피오네이트를 포함할 수 있다.
- [0061] 구체적으로, 상기 카보네이트계 용매는 선형 카보네이트계 용매 및 환형 카보네이트계 용매로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나 이상의 용매를 포함할 수 있으며, 보다 구체적으로 환형 카보네이트계 용매를 포함할 수 있다.
- [0062] 상기 선형 카보네이트계 용매는 저점도 및 저유전율을 가지는 용매로서, 디메틸 카보네이트(dimethyl carbonate, DMC), 디에틸 카보네이트(diethyl carbonate, DEC), 디프로필 카보네이트, 에틸메틸 카보네이트(EMC), 메틸프로필 카보네이트 및 에틸프로필 카보네이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나 이상을 포함할 수 있다.
- [0063] 또한, 상기 환형 카보네이트계 용매는 에틸렌 카보네이트(ethylene carbonate, EC), 프로필렌 카보네이트(propylene carbonate, PC), 1,2-부틸렌 카보네이트, 2,3-부틸렌 카보네이트, 1,2-펜틸렌카보네이트, 2,3-펜틸렌 카보네이트, 비닐렌 카보네이트 및 플루오로에틸렌 카보네이트(FEC)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나 이상을 포함할 수 있다.
- [0064] 구체적으로 상기 카보네이트계 용매는 고유전율을 가지는 에틸렌 카보네이트를 포함할 수 있다. 또는, 상기 카보네이트계 용매는 에틸렌 카보네이트에 상기 에틸렌 카보네이트에 비하여 상대적으로 저융점을 가지는 프로필렌 카보네이트의 추가한 혼합 용매를 포함할 수 있다.
- [0065] 이때, 상기 카보네이트계 용매로 에틸렌 카보네이트 및 프로필렌 카보네이트의 혼합 용매를 사용하는 경우, 에틸렌 카보네이트 및 프로필렌 카보네이트의 중량비는 1:0.2 내지 1:1, 바람직하게는 1:0.2 내지 1:0.8, 더 바람직하게는 1:0.3 내지 1:0.6일 수 있다.
- [0066] 상기 에틸렌 카보네이트와 프로필렌 카보네이트의 중량비는 이차전지 제조 시에 저온 및 상온 출력, 및 고온 저장 후 용량 특성을 모두 향상시키는데 중요한 영향을 미칠 수 있으며, 상기 범위로 포함되는 경우 이차전지의 충방전 용량 향상 효과 및 수명 특성을 충분히 개선시킬 수 있다.
- [0067] 만약, 상기 에틸렌 카보네이트계 용매에 대한 프로필렌 카보네이트의 중량비가 1을 초과하는 경우, 리튬염의 해리도가 떨어져 이온전도성이 불량해지고, 카본 음극의 안정성이 저하될 수 있다. 또한, 에틸렌 카보네이트 용매에 대한 프로필렌 카보네이트의 중량비가 0.2 미만인 경우, 이온전도도가 상대적으로 낮아질 수 있다.
- [0069] 한편, 상기 카보네이트계 용매는 고전압에서 반응성이 높아 부반응에 민감하기 때문에, 고전압 전지 적용 시에 비수계 용매로 이를 과량 사용하는 경우 가스 발생이 증가하여, 셀 팽윤이 증가하고, 고온 저장 안정성이 열화될 수 있다.
- [0070] 이에, 본 발명에서는 비수계 용매로 상기 카보네이트계 용매와 함께 에스테르계 유기용매, 특히 용점이 낮고, 고온에서 안정성이 높은 프로필 프로피오네이트(상온에서 점도 약 0.7 cP)를 포함함으로써, 가스 발생 및 셀 팽윤을 억제할 수 있다.
- [0071] 상기 고전압 안정성이 높은 프로필 프로피오네이트는 비수계 용매 전체 중량을 기준으로 60중량% 내지 80중량%, 구체적으로 60중량% 내지 70중량%를 포함하며, 상기 프로필 프로피오네이트의 함량이 상기 범위를 만족할 경우, 4.35V 이상의 고전압 및 60℃ 이상의 고온 저장 시에 가스 발생 및 셀 팽윤을 억제하여, 고온 저장 안정성을 향상시킬 수 있다.
- [0072] 만약, 상기 프로필 프로피오네이트의 함량이 80 중량%를 초과하는 경우에는 상대적으로 카보네이트계 용매의 함량이 저하되기 때문에, 리튬 이온의 유동성(mobility)가 저하되어 이온전도도가 낮아지고, 또한 카보네이트계 용매에 의한 피막 형성 효과가 저감되어 셀의 안전성이 저하될 수 있다.
- [0073] 따라서, 상기 카보네이트계 용매와 프로필 프로피오네이트는 2:8 내지 4:6, 바람직하게는 3:7 내지 4:6의 중량 비율로 포함될 수 있다.
- [0074] 상기 카보네이트계 용매와 프로필 프로피오네이트의 중량비율이 상기의 범위를 만족하는 경우 두 유기 용매의 혼용에 의한 시너지 효과가 발현될 수 있다. 만약, 상기 카보네이트계 용매에 대한 프로필 프로피오네이트 중량비가 6 미만이면 전해질의 점도가 상승하여, 전해질 젖음성이 저하되고, 카보네이트계의 고온 산화 반응이 증가

하여 고전압에서의 셀 안정성과 팽윤성능이 저하될 수 있다. 또한, 상기 프로필 프로피오네이트 중량비가 8을 초과하면, 안정한 SEI 부동태 막을 형성하기 어려워, 셀의 안전성이 저하될 수 있다.

[0076] 또한, 상기 비수계 용매는 상기 카보네이트계 용매와 프로필 프로피오네이트 용매 외에 선형 에스테르계 화합물을 더 포함할 수 있다.

[0077] 이러한 선형 에스테르계 화합물은 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, 프로필 아세테이트, 메틸 프로피오네이트, 에틸 프로피오네이트 및 부틸 프로피오네이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나 이상을 포함할 수 있으며, 구체적으로 에틸 프로피오네이트를 포함할 수 있다.

[0078] 상기 선형 에스테르계 화합물을 추가로 포함하는 경우, 상기 프로필 프로피오네이트:선형 에스테르계 화합물은 6:4 내지 9:1의 중량비율로 포함될 수 있다.

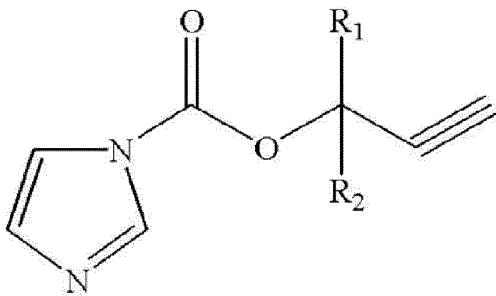
[0079] 이때, 상기 프로필 프로피오네이트에 대한 선형 에스테르계 화합물의 중량비가 4를 초과하는 경우, 이온전도도는 증가하는 반면에, 고온에서 용매 분해에 따른 가스 발생률 증가로 안정성이 저하되는 단점이 있다.

[0080]

[0081] (3) 화학식 1로 표시되는 화합물

[0082] 한편, 본 발명의 전해질은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함한다.

[0083] [화학식 1]



[0084]

[0085] 상기 화학식 1에서,

[0086] R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>는 각각 독립적으로 수소 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 6의 알킬기이다.

[0088] 일반적으로, 이차전지의 초기 충전 과정에서, 양극으로부터 배출된 리튬 이온이 음극 (흑연)에 삽입되기에 전에 전해액이 분해되면서, 음극 (흑연) 표면에 전지 반응에 영향을 주는 SEI 막이 형성된다. 이러한 SEI 막은 리튬 이온은 통과시키고, 전자의 이동은 차단시키는 성질을 가질 뿐만 아니라, 전해액이 계속 분해되지 않도록 하는 보호 피막으로서의 역할을 수행한다. 따라서, 음극 표면에 SEI 막이 형성되면 전극과 전해액 사이에서 전자 이동에 의한 전해액 분해가 억제되고, 선택적으로 리튬 이온의 삽입, 탈리만 가능하게 된다.

[0089] 하지만, 생성된 SEI 막은 지속적인 성능 유지가 어렵고, 반복되는 충방전 사이클에 따른 수축·팽창에 의해 파괴되거나, 외부로부터의 열, 충격에 의해 파괴된다. 이렇게 파괴된 SEI 막은 계속 되는 충방전 과정에 의해 수복되면서, 부가적으로 또는 비가역적으로 전하가 소비되어 지속적인 가역 용량의 감소를 가져온다. 특히, 전해액의 분해로 생성된 고체 피막의 두께가 증가할수록 계면 저항이 증가하여 전지 성능이 퇴화된다.

[0090] 더욱이, 4.35V 이상의 고전압 과충전 시 또는 고온 저장 시에 양극으로부터의 리튬 이온이 과량으로 방출되면서 양극활물질의 구조적 붕괴, 및 전해액과의 부반응에 의해 양극 활물질로부터 Co, Mn, Ni 등의 금속 이물의 용출이 증가하고, 이렇게 용출된 금속 이물들은 음극으로 이동하여 음극 표면에서 덴드라이트(dendrite)로 석출되면서 양극과 음극 사이에 미세한 단락을 발생시킨다. 이러한 단락으로 전지의 전압이 저하되는 저전압 현상이 발생되어 이차전지의 제반 성능이 저하된다. 상기 저전압 현상은 리튬 전지의 원료 물질에 포함되어 있거나 공정상에서 혼입되는 금속 이물들에 의해서도 발생된다.

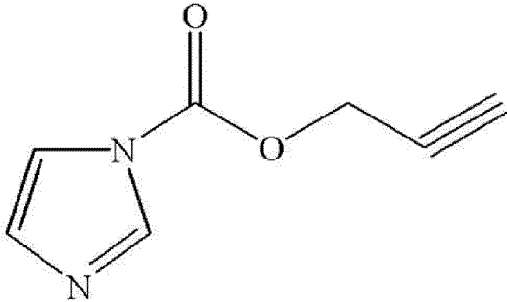
[0091] 하지만, 본 발명에서는 양극 및 음극 표면 상에 안정한 피막을 형성할 수 있는 첨가제를 포함함으로써, 4.35V 이상의 고전압 전지에서 전해액이 분해되고 양극의 구조적 붕괴에 따른 금속 용출이 음극으로 전착될 때 효과적으로 이를 억제하여 고전압 수명 특성 및 고온저장 성능이 개선된 리튬 이차 전지를 제조할 수 있다.

[0092] 즉, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 금속 이온 흡착 성능을 가지고 있는 것으로 알려진 삼중 결합을 갖는 프로파질기와 산소 원자를 포함하고 있어, 이미다졸기의 질소(N) 원자와 탄소(C) 원자의 결합 분열 (cleavage)에 의하여 떨어진 프로파질기가 고전압 충전 시 양극으로부터 용출된 Fe, Co, Mn, Ni 등의 금속 이물과 흡착하여, 이들 금속 이물이 음극 표면에 전착되어 발생하는 음극 열화 현상을 효과적으로 억제할 수 있다.

[0093] 또한, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 이미다졸기의 질소(N) 원자의 고립 전자쌍(lone pair)이 유기용매로 사용된 에틸렌 카보네이트(EC)의 분해 산물인 알킬 카보네이트와 반응하여 음극 표면에서 환원되므로, 음극 표면에 안정한 이온전도성 피막을 형성할 수 있다. 따라서, 충방전 과정에서 추가적인 전해액 분해 반응을 억제할 수 있을 뿐만 아니라, 과충전시 또는 고온 저장 시에서도 음극으로부터 리튬 이온의 흡착 및 방출을 원활하게 하여 이차전지의 사이클 수명 특성 및 고온 저장 성능을 향상시킬 수 있다.

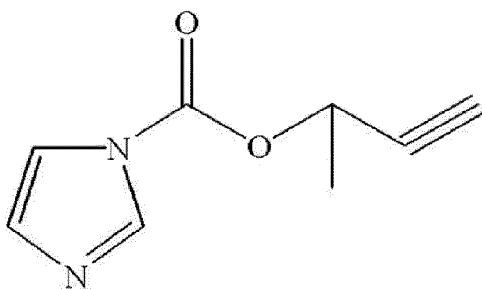
[0095] 이러한 화학식 1로 표시되는 화합물은 하기 화학식 1a 내지 화학식 1c로 표시되는 화합물들로 이루어진 군으로부터 선택되는 것일 수 있다.

[0096] [화학식 1a]



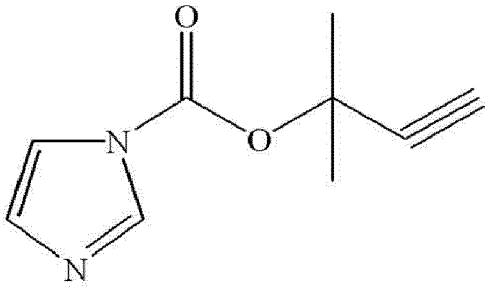
[0097]

[0099] [화학식 1b]



[0100]

[0102] [화학식 1c]



[0103]

[0105] 보다 구체적으로, 상기 화학식 1c로 표시되는 화합물은 화학식 1a로 표시되는 화합물보다 메틸기와 같이 전자 주개 그룹(electron donating group)이 치환되어 있어 보다 안정하게 반응할 수 있는 화학식 1b 및 화학식 1c로 표시되는 화합물들로 이루어진 군으로부터 선택되는 것일 수 있다.

[0107] 상기 화학식 1c로 표시되는 화합물은 비수전해액 전체 함량을 기준으로 0.01 내지 11.5 중량%, 구체적으로 0.1 중량% 내지 10 중량%, 더욱 구체적으로 1 중량% 내지 7 중량%의 범위로 포함될 수 있다.

[0108] 상기 화학식 1c로 표시되는 화합물이 상기 범위로 포함되는 경우, 제반 성능이 더욱 향상된 이차전지를 제조할 수 있다. 예컨대, 상기 첨가제의 함량이 0.01 중량% 이상이면 SEI 막의 안정화 효과나 금속 용출 억제 효과를 향상시킬 수 있고, 첨가제의 함량이 10 중량% 이하이면 수용할 수 있는 저항 증가 범위 내에서 최대의 금속 용출 억제 효과를 구현할 수 있다.

[0110] (4) 첨가제

[0111] 한편, 본 발명의 리튬 이차전지용 전해질은 저온 고율방전 특성, 고온 안정성, 과충전 방지, 고온 저장 시 팽윤 개선 효과 등을 더욱 향상시키기 위하여, 필요에 따라 전극 표면에 보다 안정한 이온전도성 피막을 형성할 수 있는 부가적 첨가제를 추가로 포함할 수 있다.

[0112] 구체적으로, 상기 부가적 첨가제는 그 대표적인 예로 설통계 화합물, 설페이트계 화합물, 설파이트계 화합물, 할로겐 치환된 카보네이트계 화합물, 니트릴계 화합물, 환형 카보네이트계 화합물, 설펜계 화합물, 포스페이트계 화합물 및 보레이트계 화합물로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 SEI 형성용 첨가제를 들 수 있다.

[0113] 상기 설통계 화합물은 1,3-프로판 설통(PS), 1,4-부탄 설통, 에틸설통, 1,3-프로펜 설통(PRS), 1,4-부텐 설통, 및 1-메틸-1,3-프로펜 설통으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나 이상의 화합물을 들 수 있으며, 이는 전해질 전체 중량을 기준으로 0.3중량% 내지 5중량%, 구체적으로 1 중량% 내지 5 중량%로 포함될 수 있다. 상기 전해질 중에 설통계 화합물의 함량이 5중량%를 초과하는 경우, 전극 표면에 지나치게 두꺼운 피막이 형성되어 저항 증가와 출력 열화가 발생할 수 있고, 전해질 중 과량의 첨가제의 의한 저항이 증가되어, 출력 특성이 열화될 수 있다.

[0114] 상기 설페이트계 화합물은 에틸렌 설페이트(Ethylene Sulfate; Esa), 트리메틸렌설페이트 (Trimethylene sulfate; TMS), 또는 메틸트리메틸렌설페이트 (Methyl trimethylene sulfate; MTMS)을 들 수 있으며, 전해질 전체 중량을 기준으로 3중량% 이하로 포함될 수 있다.

[0115] 설파이트계 화합물로는 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, 및 1,3-부틸렌 글리콜 설파이트로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 화합물을 들 수 있으며, 전해질 전체 중량을 기준으로 3중량% 이하로 포함될 수 있다.

[0116] 또한, 상기 할로겐 치환된 카보네이트계 화합물은 플루오로에틸렌 카보네이트(FEC)를 들 수 있으며, 전해질 전체 중량을 기준으로 5중량% 이하로 포함될 수 있다. 상기 전해질 중에 할로겐 치환된 카보네이트계 화합물의 함

량이 5중량%를 초과하는 경우, 셀 팽윤 성능이 열화될 수 있다.

- [0117] 또한, 상기 니트릴계 화합물은 숙시노니트릴(NA), 아디포니트릴(Adn), 아세토니트릴, 프로피오니트릴, 부티로니트릴, 발레로니트릴, 카프릴로니트릴, 헵타니트릴, 싸이클로헥산 카보니트릴, 싸이클로헥산 카보니트릴, 2-플루오로벤조니트릴, 4-플루오로벤조니트릴, 다이플루오로벤조니트릴, 트리플루오로벤조니트릴, 페닐아세토니트릴, 2-플루오로페닐아세토니트릴, 및 4-플루오로페닐아세토니트릴로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나 이상의 화합물을 들 수 있다.
- [0118] 상기 니트릴계 화합물의 전체 중량은 전해질 전체 중량을 기준으로 5중량% 내지 8중량%, 구체적으로 6중량% 내지 8중량%일 수 있다. 상기 전해질 중에 니트릴계 화합물의 전체 함량이 8중량%를 초과하는 경우, 전극 표면에 형성되는 피막 증가로 저항이 커져, 전지 성능이 열화될 수 있다.
- [0119] 또한, 상기 환형 카보네이트계 화합물은 비닐렌카보네이트(VC) 또는 비닐에틸렌 카보네이트를 들 수 있으며, 전해질 전체 중량을 기준으로 3중량% 이하로 포함할 수 있다. 상기 전해질 중에 환형 카보네이트계 화합물의 함량이 3중량%를 초과하는 경우, 셀 팽윤 억제 성능이 열화될 수 있다.
- [0120] 상기 상기 설펜계 화합물로는 디비닐설펜, 디메틸 설펜, 디에틸 설펜, 메틸에틸 설펜, 및 메틸비닐 설펜으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 화합물을 들 수 있으며, 전해질 전체 중량을 기준으로 3중량% 이하로 포함될 수 있다.
- [0121] 상기 포스페이트계 화합물은 리튬 디플루오로(비스옥살라토)포스페이트, 리튬 디플루오로포스페이트, 테트라메틸 트리메틸 실릴 포스페이트(TMSPa), 트리메틸 실릴 포스파이트(TMSPi), 트리스(2,2,2-트리플루오로에틸)포스페이트(TFEPa) 및 트리스(트리플루오로에틸) 포스파이트(TFEPi)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 화합물을 들 수 있으며, 전해질 전체 중량을 기준으로 3중량% 이하로 포함될 수 있다.
- [0122] 상기 보레이트계 화합물은 리튬 옥살릴디플루오로보레이트를 들 수 있으며, 전해질 전체 중량을 기준으로 3중량% 이하로 포함될 수 있다.
- [0123] 상기 SEI 형성용 첨가제는 2 종 이상이 혼합되어 포함될 수 있으며, 첨가제들의 전체 함량은 전해질 전체 중량을 기준으로 20중량% 이하로 포함될 수 있다. 상기 첨가제들의 함량이 20중량%를 초과하면 전지의 충방전시 전해질 내의 부반응이 과도하게 발생할 가능성이 있을 뿐만 아니라, 고온에서 충분히 분해되지 못하여, 상온에서 전해질 내에서 미반응물 또는 석출된 채로 존재하고 있을 수 있으며, 이에 따라 이차전지의 수명 또는 저항특성이 저하될 수 있다.
- [0125] **리튬 이차전지**
- [0126] 또한, 본 발명에서는 상기 본 발명의 리튬 이차전지용 비수전해액을 포함하는 리튬 이차전지를 제공한다.
- [0127] 이때, 상기 리튬 이차전지는 4.45V 이상의 고전압에서 구동되는 고전압 리튬 이차전지일 수 있다.
- [0128] 본 발명에 따른 비수전해액을 포함하는 리튬 이차 전지는 4.35V 이상의 고전압으로 충전한 후 고온에서 보관하였을 때 가스 발생 및 셀 팽윤이 억제되어, 우수한 열 안정성을 낼 수 있다.
- [0130] 한편, 본 발명의 리튬 이차전지용 전해질은 리튬 이차전지 제조 시에 유용하게 사용될 수 있다.
- [0131] 구체적으로, 본 발명에 따른 리튬 이차전지는 양극, 음극 및 상기 양극과 음극 사이에 개재된 분리막으로 이루어진 전극조립체를 제조하고, 이를 전지 케이스에 수납한 후, 리튬 이차전지용 전해질을 주입하여 제조할 수 있다. 이때, 상기 리튬 이차전지는 본 발명에 따른 리튬 이차전지용 전해질을 사용하는 것을 제외하고는 통상의 이차전지 제조 방법에 따라 제조될 수 있다.
- [0132] (1) 양극
- [0133] 먼저, 상기 양극은 양극 집전체 상에 양극 합제층을 형성하여 제조할 수 있다. 상기 양극 합제층은 양극활물질, 바인더, 도전재 및 용매 등을 포함하는 양극 슬러리를 양극 집전체 상에 코팅한 후, 건조 및 압연하여 형성할 수 있다.
- [0134] 상기 양극 집전체는 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것

은 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.

[0135] 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,  $\text{LiCo}_{1-Y2}\text{Mn}_{Y2}\text{O}_2$ (여기에서,  $0 < Y2 < 1$ ),  $\text{LiMn}_{2-Z1}\text{Co}_{Z1}\text{O}_4$ (여기에서,  $0 < Z1 < 2$ ) 등), 리튬-니켈-망간-코발트계 산화물(예를 들면,  $\text{Li}(\text{Ni}_p\text{Co}_q\text{Mn}_{r1})\text{O}_2$ (여기에서,  $0 < p < 1$ ,  $0 < q < 1$ ,  $0 < r1 < 1$ ,  $p+q+r1=1$ ) 또는  $\text{Li}(\text{Ni}_{p1}\text{Co}_{q1}\text{Mn}_{r2})\text{O}_4$ (여기에서,  $0 < p1 < 2$ ,  $0 < q1 < 2$ ,  $0 < r2 < 2$ ,  $p1+q1+r2=2$ ) 등), 또는 리튬-니켈-코발트-전이금속(M) 산화물(예를 들면,  $\text{Li}(\text{Ni}_{p2}\text{Co}_{q2}\text{Mn}_{r3}\text{M}_{s2})\text{O}_2$ (여기에서, M은 Al, Fe, V, Cr, Ti, Ta, Mg 및 Mo로 이루어지는 군으로부터 선택되고,  $p2$ ,  $q2$ ,  $r3$  및  $s2$ 는 각각 자립적인 원소들의 원자분율로서,  $0 < p2 < 1$ ,  $0 < q2 < 1$ ,  $0 < r3 < 1$ ,  $0 < s2 < 1$ ,  $p2+q2+r3+s2=1$ 이다) 등) 등을 들 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 화합물이 포함될 수 있다.

[0136] 이중에서도 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  $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ ,  $\text{Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$ ,  $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$ ,  $\text{Li}(\text{Ni}_{0.7}\text{Mn}_{0.15}\text{Co}_{0.15})\text{O}_2$  및  $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1})\text{O}_2$  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 있다.

[0137] 상기 양극 활물질은 양극 슬러리 중 고형분의 전체 중량을 기준으로 80 중량% 내지 99.5 중량%, 구체적으로 85 중량% 내지 95 중량%로 포함될 수 있다. 이때, 양극 활물질의 함량이 80 중량% 이하인 경우 에너지 밀도가 낮아져 용량이 저하될 수 있다.

[0138] 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(PVDF), 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로오즈(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로오즈, 재생 셀룰로오즈, 폴리비닐피롤리돈, 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌-디엔 테르 폴리머(EPDM), 숄론화 EPDM, 스티렌-부타디엔 고무, 불소 고무, 다양한 공중합체 등을 들 수 있다.

[0139] 또한, 상기 도전재는 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 카본블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 퍼니스 블랙, 램프 블랙, 또는 서멀 블랙 등의 탄소 분말; 결정구조가 매우 발달된 천연 흑연, 인조흑연, 또는 그라파이트 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 있다.

[0140] 이때, 상기 도전재의 평균입경( $D_{50}$ )은 10  $\mu\text{m}$ 이하, 구체적으로 0.01 $\mu\text{m}$  내지 10  $\mu\text{m}$ , 보다 구체적으로 0.01 $\mu\text{m}$  내지 1  $\mu\text{m}$  일 수 있다.

[0141] 상기 도전재는 통상적으로 양극 슬러리 중 고형분의 전체 중량을 기준으로 1 중량% 내지 30 중량%로 첨가된다.

[0142] 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.

[0144] (2) 음극

[0145] 한편, 상기 음극은 음극 집전체 상에 음극 합제층을 형성하여 제조할 수 있다. 상기 음극 합제층은 음극 집전체 상에 음극활물질, 바인더, 도전재 및 용매 등을 포함하는 음극 슬러리를 코팅한 후, 건조 및 압연하여 형성할

수 있다.

- [0146] 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, 부식포체 등 다양한 형태로 사용될 수 있다.
- [0147] 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.
- [0148] 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.
- [0149] 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.
- [0150] 상기 금속 복합 산화물로는  $\text{PbO}$ ,  $\text{PbO}_2$ ,  $\text{Pb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{GeO}$ ,  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{O}_3(0 \leq x \leq 1)$ ,  $\text{Li}_x\text{WO}_2(0 \leq x \leq 1)$ , 및  $\text{Sn}_x\text{Me}_{1-x}\text{Me}'_y\text{O}_z$  (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.
- [0151] 상기 리튬을 도프 및 탈도프할 수 있는 물질로는 Si,  $\text{SiO}_x(0 < x \leq 2)$ , 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,  $\text{SnO}_2$ , 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  $\text{SiO}_2$ 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.
- [0152] 상기 전이 금속 산화물로는 리튬 함유 티타늄 복합 산화물(LTO), 바나듐 산화물, 리튬 바나듐 산화물 등을 들 수 있다.
- [0153] 상기 음극 활물질은 음극 슬러리 중 고형분의 전체 중량을 기준으로 80 중량% 내지 99 중량%로 포함될 수 있다.
- [0154] 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(PVDF), 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로오즈(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로오즈, 재생 셀룰로오즈, 폴리비닐피롤리돈, 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌-디엔 폴리머(EPDM), 술폰화-EPDM, 스티렌-부타디엔 고무, 불소 고무, 이들의 다양한 공중합체 등을 들 수 있다.
- [0155] 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 제한되지 않으며, 상기 양극활물질에 포함되는 도전재와 동일한 것이 사용될 수 있다. 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.

- [0156] 상기 용매는 물 또는 NMP, 알코올 등의 유기용매를 포함할 수 있으며, 상기 음극 활물질 및 선택적으로 바인더 및 도전제 등을 포함할 때 바람직한 점도가 되는 양으로 사용될 수 있다. 예를 들면, 음극 활물질, 및 선택적으로 바인더 및 도전제를 포함하는 슬러리 중의 고형분 농도가 50 중량% 내지 80 중량%, 바람직하게 50 중량% 내지 75 중량%가 되도록 포함될 수 있다.
- [0158] (3) 분리막
- [0159] 또한, 상기 분리막은 양 전극의 내부 단락을 차단하고 전해질을 함침하는 역할을 하는 것으로, 고분자 수지, 충전제 및 용매를 혼합하여 분리막 조성물을 제조한 다음, 상기 분리막 조성물을 전극 상부에 직접 코팅 및 건조하여 분리막 필름을 형성하거나, 상기 분리막 조성물을 지지체 상에 캐스팅 및 건조된 후, 상기 지지체로부터 박리된 분리막 필름을 전극 상부에 라미네이션하여 형성할 수 있다.
- [0160] 상기 분리막은 통상적으로 사용되는 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.
- [0161] 이때, 상기 다공성 분리막의 기공 직경은 일반적으로 0.01 내지 50 $\mu\text{m}$ 이고, 기공도는 5 내지 95%일 수 있다. 또한, 상기 다공성 분리막의 두께는 일반적으로 5 내지 300 $\mu\text{m}$  범위일 수 있다.
- [0163] 본 발명의 리튬 이차전지의 외형은 특별한 제한이 없으나, 수행되는 목적에 따라 원통형, 각형, 파우치(pouch)형 또는 코인(coin)형 등 다양하게 적용할 수 있다. 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차전지는 파우치형 이차전지일 수 있다.
- [0165] 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.
- [0166] **실시예**
- [0167] **실시예 1.**
- [0168] (비수전해액 제조)
- [0169] 1.2M  $\text{LiPF}_6$ 가 용해된 비수계 유기용매 (에틸렌 카보네이트(EC) 및 프로필 프로피오네이트(PP)=30:70 부피비) 98g에 첨가제인 상기 화학식 1a로 표시되는 화합물 2g을 첨가하여 본 발명의 비수전해액을 제조하였다.
- [0171] (이차전지 제조)
- [0172] 양극 활물질 입자로 리튬 코발트 복합산화물 ( $\text{LiCoO}_2$ ), 도전제로 카본 블랙 및 바인더로 폴리비닐리덴플루오라이드 (PVDF)를 90:5:5 중량 비율로 용제인 N-메틸-2-피롤리돈 (NMP)에 첨가하여 양극 활물질 슬러리(고형분 함량 45 중량%)를 제조하였다. 상기 양극 활물질 슬러리를 두께가 100 $\mu\text{m}$ 인 양극 집전체 (Al 박막)에 도포하고, 건조하고 롤 프레스(roll press)를 실시하여 양극을 제조하였다.
- [0173] 그 다음으로, 음극 활물질로 천연 흑연, 바인더로 PVDF, 도전제로 카본 블랙을 95:2:3 중량 비율로 용제인 NMP에 첨가하여 음극 활물질 슬러리(고형분 함량 75 중량%)를 제조하였다. 상기 음극 활물질 슬러리를 두께가 90 $\mu\text{m}$ 인 음극 집전체 (Cu 박막)에 도포하고, 건조하고 롤 프레스(roll press)를 실시하여 음극을 제조하였다.
- [0174] 상기 제조된 양극과 음극을 폴리에틸렌 다공성 필름과 순차적으로 적층하는 통상적인 방법으로 전극조립체를 제조한 다음 케이스에 수납하고, 앞서 제조된 비수전해액을 주액하여 리튬 이차전지를 제조하였다.



- [0176] **실시예 2.**
- [0177] 비수전해액 제조 시에, 첨가제로 상기 화학식 1a의 화합물 대신 화학식 1b의 화합물을 포함하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로 이차전지용 비수전해액 및 이를 포함하는 리튬 이차전지를 제조하였다.
- [0179] **실시예 3.**
- [0180] 비수전해액 제조 시에, 첨가제로 상기 화학식 1a의 화합물 대신 화학식 1c의 화합물을 포함하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로 이차전지용 비수전해액 및 이를 포함하는 리튬 이차전지를 제조하였다.
- [0182] **실시예 4.**
- [0183] 비수전해액 제조 시에, 1.2M LiPF<sub>6</sub>가 용해된 비수계 유기용매 (에틸렌 카보네이트(EC) 및 프로필 프로피오네이트(PP)=30:70 부피비) 99.9g에 상기 화학식 1a의 화합물을 0.1g을 포함하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로 이차전지용 비수전해액 및 이를 포함하는 리튬 이차전지를 제조하였다.
- [0185] **실시예 5.**
- [0186] 비수전해액 제조 시에, 1.2M LiPF<sub>6</sub>가 용해된 비수계 유기용매 (에틸렌 카보네이트(EC) 및 프로필 프로피오네이트(PP)=30:70 부피비) 90g에 상기 화학식 1a의 화합물을 10g을 포함하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로 이차전지용 비수전해액 및 이를 포함하는 리튬 이차전지를 제조하였다.
- [0188] **실시예 6.**
- [0189] 비수전해액 제조 시에, 1.2M LiPF<sub>6</sub>가 용해된 비수계 유기용매 (에틸렌 카보네이트(EC) 및 프로필 프로피오네이트(PP)=30:70 부피비) 99.99g에 상기 화학식 1b의 화합물을 0.01g을 포함하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로 이차전지용 비수전해액 및 이를 포함하는 리튬 이차전지를 제조하였다.
- [0191] **실시예 7.**
- [0192] 비수전해액 제조 시에, 1.2M LiPF<sub>6</sub>가 용해된 비수계 유기용매 (EC:프로필렌 카보네이트 (PC):PP=20:10:70 부피비) 93g에 화학식 1b의 화합물을 7g을 포함하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로 이차전지용 비수전해액 및 이를 포함하는 리튬 이차전지를 제조하였다.
- [0194] **실시예 8.**
- [0195] 비수전해액 제조 시에, 1.2M LiPF<sub>6</sub>가 용해된 비수계 유기용매 (EC:PP=20:80 부피비) 93g에 화학식 1a의 화합물을 7g을 포함하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로 이차전지용 비수전해액 및 이를 포함하는 리튬 이차전지를 제조하였다.
- [0197] **실시예 9.**
- [0198] 비수전해액 제조 시에, 1.2M LiPF<sub>6</sub>가 용해된 비수계 유기용매 (EC:PP=40:60 부피비) 93g에 화학식 1a의 화합물을 7g을 포함하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로 이차전지용 비수전해액 및 이를 포함

하는 리튬 이차전지를 제조하였다.

[0200] 실시예 10.

[0201] 비수전해액 제조 시에, 1.2M LiPF<sub>6</sub>가 용해된 비수계 유기용매 (에틸렌 카보네이트(EC) 및 프로필 프로피오네이트(PP)=30:70 부피비) 87g에 상기 화학식 1a의 화합물을 13g을 포함하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로 이차전지용 비수전해액 및 이를 포함하는 리튬 이차전지를 제조하였다.

[0203] 실시예 11.

[0204] 비수전해액 제조 시에, 1.2M LiPF<sub>6</sub>가 용해된 비수계 유기용매 (EC:PC:PP= 20:10:70 부피비) 99.991g에 상기 화학식 1a로 표시되는 화합물 0.009g을 포함하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로 이차전지용 비수전해액 및 이를 포함하는 리튬 이차전지를 제조하였다.

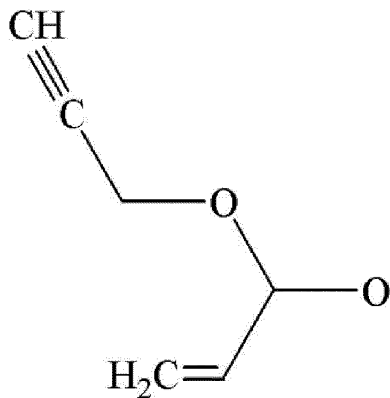
[0206] 비교예 1.

[0207] 비수전해액 제조 시에, 첨가제로 상기 화학식 1a의 화합물을 첨가하지 않는 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로 이차전지용 비수전해액 및 이를 포함하는 리튬 이차전지를 제조하였다.

[0209] 비교예 2.

[0210] 비수전해액 제조 시에, 첨가제로 화학식 1a의 화합물 대신 하기 화학식 2의 화합물을 첨가하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로 이차전지용 비수전해액 및 이를 포함하는 리튬 이차전지를 제조하였다.

[0211] [화학식 2]

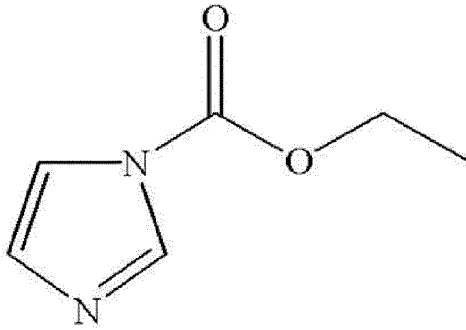


[0212]

[0214] 비교예 3.

[0215] 비수전해액 제조 시에, 첨가제로 화학식 1a의 화합물 대신 하기 화학식 3의 화합물을 첨가하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로 이차전지용 비수전해액 및 이를 포함하는 리튬 이차전지를 제조하였다.

[0216] [화학식 3]



[0217]

[0219] **비교예 4.**

[0220] 비수전해액 제조 시에, 1.2M LiPF<sub>6</sub>가 용해된 비수계 유기용매 (EC:EMC=30:70 부피비) 98g에 화학식 1a의 화합물 2g을 첨가하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로 이차전지용 비수전해액 및 이를 포함하는 리튬 이차전지를 제조하였다.

[0222] **실험예**

[0223] **실험예 1: 사이클 수명 특성 평가**

[0224] 상기 실시예 1 내지 실시예 11에서 제조된 리튬 이차전지와 비교예 1 내지 비교예 4에서 제조된 리튬 이차전지를 각각 45℃에서 1.0C/4.45V 정전류/정전압(CC/CV) 조건으로 4.45V 112mA까지 충전하고, 1.0C로 3.0V까지 방전시켰다.

[0225] 상기 충방전을 1 사이클로 하여 200 사이클 충방전을 실시하였다.

[0226] 이때, 첫 번째 사이클후의 용량과 200 번째 사이클 후의 용량을 PNE-0506 충방전기(제조사: (주)PNE 솔루션, 5V, 6A)를 사용하여 측정하고, 용량을 하기 식 (1)에 대입하여 용량 유지율(capacity retention)을 측정하였다. 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다. 아울러, 실시예 1 내지 5, 10 및 11에서 제조된 리튬 이차전지와 비교예 1 내지 비교예 3에서 제조된 이차전지에 대한 사이클 수명 특성 결과를 하기 도 1에 도시하였다.

[0227] 식 (1): 용량 유지율(%) = (200회 사이클 후 용량/1회 사이클 후 용량)×100

**표 1**

[0228]

	비수계 유기용매		첨가제		200 사이클 후 용량 유지율 (%)
	유기용매 (부피비)	첨가량 (g)	화학식	첨가량 (g)	
실시예 1	EC: PP= 30:70	98	1a	2	89
실시예 2	EC: PP= 30:70	98	1b	2	83
실시예 3	EC: PP= 30:70	98	1c	2	84
실시예 4	EC: PP= 30:70	99.9	1a	0.1	81
실시예 5	EC: PP= 30:70	90g	1a	10	82
실시예 6	EC: PP= 30:70	99.99	1b	0.01	80
실시예 7	EC:PC:PP=20:10:70	93	1b	7	82
실시예 8	EC: PP= 20:80	93	1a	7	85
실시예 9	EC: PP= 40:60	93	1a	7	86
실시예 10	EC: PP= 30:70	87	1a	13	80
실시예 11	EC:PC:PP=20:10:70	99.991	1a	0.009	79
비교예 1	EC: PP= 30:70	100	-	-	70
비교예 2	EC: PP= 30:70	98	2	2	72
비교예 3	EC: PP= 30:70	98	3	2	76

비교예 4	EC:EMC=30:70	98	1a	2	81
-------	--------------	----	----	---	----

[0230] 상기 표 1 및 도 1에 나타난 바와 같이, 본 발명의 화학식 1로 표시되는 화합물을 첨가제로 포함하는 비수전해액을 구비한 실시예 1 내지 11의 리튬 이차전지의 경우, 사이클 수명 특성이 79 % 이상인 반면에, 비교예 1 내지 3의 리튬 이차전지는 경우 76% 이하로 열위한 것을 알 수 있다.

[0231] 한편, 상기 표 1을 살펴보면, 비수계 용매로 프로필 프로피오네이트 대신 에틸 메틸 카보네이트를 포함하는 비수전해액을 구비한 비교예 4의 리튬 이차전지의 경우, 사이클 수명 특성이 본 발명의 리튬 이차전지와 동등 수준인 것을 알 수 있다.

[0233] **실험예 2. 두께 및 저항 증가율 평가**

[0234] 상기 실시예 1 내지 실시예 11에서 제조된 리튬 이차전지와 비교예 1 내지 비교예 4에서 제조된 리튬 이차전지를 각각 0.7C rate로 4.45V까지 정전류/정전압 조건 충전 및 0.05C cut off 충전을 실시하고, 0.5C 3.0V로 방전하였다. 초기 용량 확인 후, 0.7C rate로 4.45V까지 정전류/정전압 조건 충전 및 0.05C cut off 충전을 실시하고, 0.5C rate로 3V 방전하였다.

[0235] 이어서, 각각의 리튬 이차전지의 초기 두께를 600g 추가 장착된 평판 두께 측정기를 사용하여 측정하였다. 또한, Bio-logic Science Instruments社의 VMP3 모델을 통하여 AC 저항을 측정하였다.

[0236] 그 다음, 상기 리튬 이차전지를 각각 85℃에서 8시간을 보관한 다음, 온도를 식히고 실시예 1 내지 실시예 11에서 제조된 리튬 이차전지와 비교예 1 및 4의 리튬 이차전지의 증가된 두께 및 실시예 1 내지 실시예 11의 리튬 이차전지와 비교예 1 내지 4의 리튬 이차전지의 저항을 각각 측정하고, 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

[0237] 이때 전지의 두께 증가율(%)은 하기 식 (2)를 이용하여 계산하였다.

[0238] 또한 전지의 저항 증가율(%)은 하기 식 (3)를 이용하여 계산하였다.

[0239] 식 (2): 두께 증가율(%) = {(고온 저장 후의 두께-초기 두께)/초기 두께}×100

[0240] 식 (3): 저항 증가율(%) = {(고온 저장 후 저항 / 초기 저항)×100}-100

**표 2**

	비수계 유기용매		첨가제		고온저장 후 두께 증가율 (%)	고온저장 후 저항 증가율 (%)
	유기용매 (부피비)	첨가량 (g)	화학식	첨가량 (g)		
실시예 1	EC: PP= 30:70	98	1a	2	3.41	42.1
실시예 2	EC: PP= 30:70	98	1b	2	3.49	49.4
실시예 3	EC: PP= 30:70	98	1c	2	4.25	44.3
실시예 4	EC: PP= 30:70	99.9	1a	0.1	3.57	50.4
실시예 5	EC: PP= 30:70	90	1a	10	4.60	51.1
실시예 6	EC: PP= 30:70	99.99	1b	0.01	3.63	51.8
실시예 7	EC:PC:PP=20:10:70	93	1b	7	3.70	47.6
실시예 8	EC: PP= 20:80	93	1a	7	3.78	43.4
실시예 9	EC: PP= 40:60	93	1a	7	4.81	52.7
실시예 10	EC: PP= 30:70	87	1a	13	4.63	53.0
실시예 11	EC:PC:PP=20:10:70	99.991	1a	0.009	4.45	53.7
비교예 1	EC: PP= 30:70	100	-	-	4.82	61.1
비교예 2	EC: PP= 30:70	98	2	2	-	58.3
비교예 3	EC: PP= 30:70	98	3	2	-	55.0
비교예 4	EC:EMC=30:70	98	1a	2	5.08	58.3

- [0243] 상기 표 2를 살펴보면, 본 발명의 화학식 1로 표시되는 화합물을 첨가제로 포함하는 비수전해액을 구비한 실시예 1 내지 9의 리튬 이차전지의 경우, 고온 저장 후 두께 증가율이 대부분 4.81% 이하이고, 고온 저장 후 저항 증가율이 대부분 52.7% 이하인 것을 알 수 있다.
- [0244] 한편, 첨가제가 과량 포함된 비수전해액을 구비한 실시예 10의 이차전지는 두께 증가율은 4.63%로 실시예 1 내지 9의 리튬 이차전지와 동등 수준인 반면에, 과량의 첨가제에 의한 저항 증가로 인한 수명 용량 열위 현상이 발생하여 고온 저장 후 저항 증가율이 53.0%로 실시예 1 내지 9의 리튬 이차전지 대비 열위한 것을 알 수 있다.
- [0245] 한편, 첨가제가 소량 포함된 비수전해액을 구비한 실시예 11의 이차전지는 전해액 내의 첨가제의 효과가 미미하여 두께 증가율은 동등 수준인 반면에, 고온 저장 후 저항 증가율이 53.7%로 실시예 1 내지 9의 이차전지 대비 열위한 것을 알 수 있다.
- [0246] 한편, 비수계 용매로 프로필 프로피오네이트를 포함하는 양은 비수전해액을 구비한 비교예 4의 리튬 이차전지의 경우, 고온 저장 후 저항 증가율은 51.3%로 크게 증가하지 않은 반면에, 가스 발생량이 증가하여 고온 저장 후 두께 증가율이 5.08%로 본 발명의 실시예 1 내지 9의 리튬 이차전지 대비 증가한 것을 알 수 있다.
- [0247] 또한, 본 발명의 첨가제를 포함하지 않은 비수전해액을 구비한 비교예 1의 이차전지의 고온 저장 후 두께 증가율은 4.82%이고, 고온 저장 후 저항 증가율은 61.1%로 실시예 1 내지 9의 이차전지 대비 현저히 열위한 것을 알 수 있다.
- [0248] 한편, 본 발명의 첨가제 대신 화학식 2 및 화학식 3의 첨가제를 포함하는 비수전해액을 구비한 비교예 2 및 3의 이차전지는 고온 저장 후 저항 증가율이 각각 58.3% 및 55.0%로 실시예 1 내지 9의 이차전지 대비 현저히 열위한 것을 알 수 있다.

[0250] **실험예 3. 금속 용출 분석**

- [0251] 실시예 1, 4, 5, 10 및 11의 이차전지와 비교예 1 내지 3의 이차전지를 각각 25℃에서 0.33C/4.25V 정전류/정전압(CC/CV) 조건으로 4.2 V/38 mA까지 1C으로 충전한 다음, SOC 50%에서 정전류(CC) 조건으로 2.5 V까지 3C로 10초간 방전하였다.
- [0252] 상기 충방전을 1 사이클로 하여 500 사이클 충방전을 실시하였다.
- [0253] 유도결합 플라즈마 방출분광기(ICP-OES, inductively coupled plasma optical emission spectrophotometer)를 이용하여 전해액에 용출된 전체 금속의 농도를 측정하였다. ICP 분석을 이용하여 측정된 금속의 양을 하기 표 3에 나타내었다.
- [0254] 그 다음, 각각의 이차전지를 60℃ 조건하에서 SOC 50%로 2 주간 저장한 다음, 유도결합 플라즈마 방출분광기를 이용하여 고온 저장 후 전해액에 용출된 전체 금속의 농도를 측정하였다. ICP분석을 이용하여 측정된 금속의 양을 하기 표 3에 나타내었다.

**표 3**

[0255]

	비수계 유기용매		첨가제		고온 저장 후 금속 용출량 (ppm)	500 사이클 후 금속 용출량 (ppm)
	유기용매 (부피비)	함량 (g)	화학식	함량 (g)		
실시예 1	EC: PP= 30:70	98	1a	2	1510	1310
실시예 4	EC: PP= 30:70	99.9	1a	0.1	1560	1450
실시예 5	EC: PP= 30:70	90g	1a	10	1310	1210
실시예 10	EC: PP= 30:70	87	1a	13	1320	1200
실시예 11	EC: PP= 30:70	99.991	1a	0.009	1750	1650
비교예 1	EC: PP= 30:70	100	-	-	3510	4980
비교예 2	EC: PP= 30:70	98	2	2	2850	3300
비교예 3	EC: PP= 30:70	98	3	2	3160	4410

- [0257] 상기 표 3에 나타난 바와 같이, 본원발명의 화학식 1로 표시되는 화합물을 첨가제로 포함하는 비수전해액을 구비한 실시예 1, 4, 5 및 10의 이차전지의 경우 500 사이클 후 금속 용출량은 1450 ppm 이하이고, 고온저장 후 금속 용출량은 1560 ppm 이하로 억제된 것을 알 수 있다.
- [0258] 한편, 첨가제가 소량 포함된 비수전해액을 구비한 실시예 11의 이차전지는 전해액 내의 첨가제의 효과가 미미하여 500 사이클 후 금속 용출량은 1650 ppm이고, 고온저장 후 금속 용출량은 1750 ppm으로, 실시예 1, 4, 5 및 10의 이차전지 크게 증가한 것을 알 수 있다.
- [0259] 또한, 화학식 1로 표시되는 화합물을 첨가제로 포함하지 않은 비수전해액을 구비한 비교예 1의 이차전지는 실시예 1, 4, 5, 및 10의 이차전지 대비 금속 용출량이 현저히 증가한 것을 확인할 수 있다.
- [0260] 또한, 첨가제로 화학식 2로 표시되는 화합물을 함유한 비수전해액을 구비한 비교예 2의 이차전지는 금속 용출 억제 관능기를 포함하므로 금속 용출량이 첨가제를 포함하지 않은 비수전해액을 구비한 비교예 1의 이차전지 대비 소폭 감소하였으나, 실시예 1, 4, 5 및 10의 이차전지 대비 금속 용출량이 현저히 열화된 것을 알 수 있다.
- [0261] 또한, 첨가제로 화학식 3으로 표시되는 화합물을 함유한 비수전해액을 구비한 비교예 3의 이차전지는 금속 용출 억제 효과가 미미하여 비교예 1의 이차전지와 유사 수준임을 확인할 수 있다.

**도면**

**도면1**

