

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구  
국제사무국

(43) 국제공개일  
2021년 8월 26일 (26.08.2021)

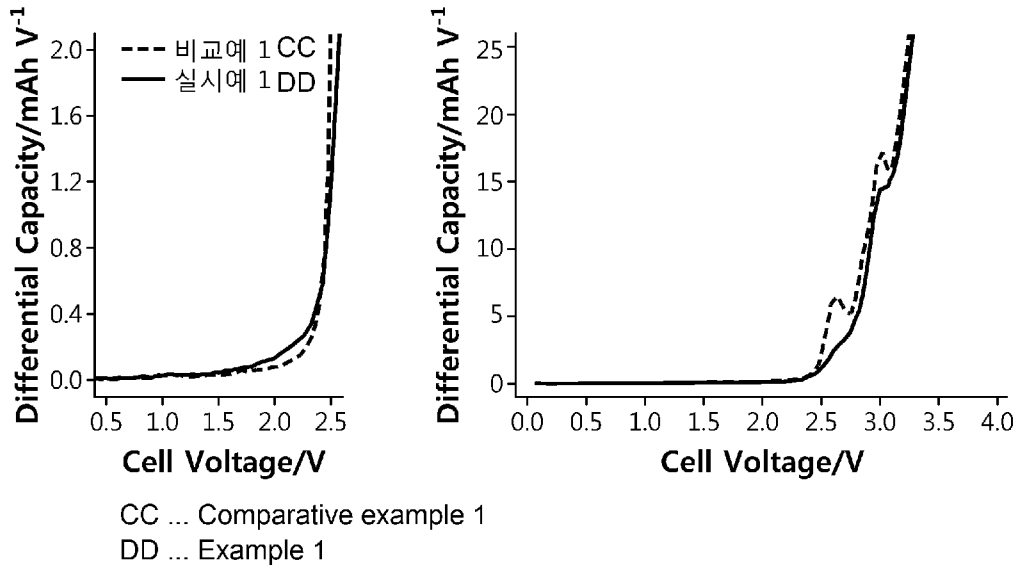


(10) 국제공개번호  
WO 2021/167428 A1

- (51) 국제특허분류: *H01M 10/0567* (2010.01) *H01M 10/052* (2010.01)  
*H01M 10/52* (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2021/002207
- (22) 국제출원일: 2021년 2월 22일 (22.02.2021)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보: 10-2020-0021885 2020년 2월 21일 (21.02.2020) KR
- (71) 출원인: 주식회사 엘지에너지솔루션 (LG ENERGY SOLUTION, LTD.) [KR/KR]; 07335 서울시 영등포구 여의대로 108, 타워1, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 김현승 (KIM, Hyun-Seung); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학기술연구원, Daejeon (KR). 안유하 (AN, Yu-Ha); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학기술연구원, Daejeon (KR). 오정우 (OH, Jeong-Woo); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학기술연구원, Daejeon (KR). 이철행 (LEE, Chul-Haeng); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학기술연구원, Daejeon (KR).
- (74) 대리인: 특허법인 필앤온지 (PHIL & ONZI INT'L PATENT & LAW FIRM); 06643 서울시 서초구 서초중앙로 36, 3층, 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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(54) Title: NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SOLUTION FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY AND LITHIUM SECONDARY BATTERY COMPRISING SAME

(54) 발명의 명칭: 리튬 이차 전지용 비수 전해액 및 이를 포함하는 리튬 이차전지



(57) Abstract: The present invention relates to a non-aqueous electrolyte solution to which a Lewis base compound is added. The non-aqueous electrolyte solution can maintain the passivation ability of an SEI film when stored at high temperatures, by scavenging HF and PF<sub>5</sub>, which are formed as decomposition products of a lithium salt (LiPF<sub>6</sub>). In addition, the solution improve the dissolution of a positive electrode and the self-discharge phenomenon of a negative electrode due to destruction of the SEI film, thereby enabling the manufacture of a lithium secondary battery having improved battery performance. Moreover, the solution suppresses the additional decomposition of an electrolyte by forming an excellent initial film, and thus can provide a secondary battery having improved initial efficiency.

(57) 요약서: 본 발명은 루이스 염기 화합물이 첨가된 비수전해액에 대한 것이다. 상기 비수전해액은 리튬염(LiPF<sub>6</sub>)의 분해 산물로 형성되는 HF와 PF<sub>5</sub>를 제거(scavenging) 하여, 고온 저장 시 SEI 막의 부동태 능력을 유지할 수 있다. 또한, 양극의 용출 및 음극의 SEI 막의 파괴에 의한 자가 방전 현상을 개선하여 전지 성능이 향상된 리튬 이차전지를 제조할 수 있다. 이에 더하여 초기 피막을 우수하게 형성함으로써 추가적인 전해질 분해를 억제하여 초기 효율이 개선된 이차 전지를 제공할 수 있다.

(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).

공개:

- 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))
- 청구범위 보정 기한 만료 전의 공개이며, 보정서를 접수하는 경우 그에 관하여 별도 공개함 (규칙 48.2(h))

## 명세서

### 발명의 명칭: 리튬 이차 전지용 비수 전해액 및 이를 포함하는 리튬 이차전지

#### 기술분야

- [1] 본원 출원은 2020년 2월 21일 출원된 한국특허출원 제10-2020-0021885호에 기초한 우선권을 주장한다. 본 발명은 리튬염으로부터 발생된 분해 산물 제거 효과가 우수하면서, 초기 피막 형성 효과가 우수한 비수전해액 첨가제를 포함하는 리튬 이차전지용 비수전해액과 이를 포함함으로써 전지 초기 효율과 자가 방전 특성이 향상된 리튬 이차전지에 관한 것이다.

[2]

#### 배경기술

- [3] 정보사회의 발달로 인한 개인 IT 디바이스와 전산망이 발달되고 이에 수반하여 전반적인 사회의 전기에너지에 대한 의존도가 높아지면서, 전기 에너지를 효율적으로 저장하고 활용하기 위한 기술 개발이 요구되고 있다.
- [4] 이를 위해 개발된 기술 중 여러 용도에 가장 적합한 기술이 이차전지 기반 기술이다. 이차전지의 경우 개인 IT 디바이스 등에 적용될 수 있을 정도로 소형화가 가능하며, 전기자동차, 전력 저장 장치 등에 적용될 수도 있기 때문에 이에 대한 관심이 대두되고 있다. 이런 이차전지 기술 중, 이론적으로 에너지 밀도가 가장 높은 전지 시스템인 리튬 이온 전지가 각광을 받고 있으며, 현재 여러 디바이스에 적용되고 있다.
- [5] 리튬 이온 전지는 리튬 금속을 직접 전극에 적용하는 대신, 리튬을 함유하고 있는 전이금속 산화물로 이루어진 양극과, 리튬을 저장할 수 있는 흑연 등의 탄소계 소재로 이루어진 음극과, 리튬 이온을 전달하는 매개체가 되는 전해액, 및 세퍼레이터로 구성되어 있다.
- [6] 이중 전해액이 전지의 안정성(stability)과 안전성(safety) 등에 큰 영향을 주는 구성 성분으로 알려지면서, 이에 대해 많은 연구가 진행되고 있다.
- [7] 리튬 이온 전지용 전해액은 리튬염과 이를 용해시키는 유기용매, 그리고 기능성 첨가제 등으로 구성되는데, 전지의 전기화학적 특성을 개선하기 위해서는 이 구성 요소들의 적합한 선정이 중요하다. 현재 사용되는 대표적인 리튬염으로는  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiFSI}$  (lithium fluorosulfonyl imide,  $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ ),  $\text{LiTFSI}$  (lithium (bis)trifluoromethanesulfonyl imide,  $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ ) 또는  $\text{LiBOB}$  (lithium bis(oxalate) borate,  $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ ) 등이 있으며, 유기용매는 에스터(ester)계 유기용매 또는 에테르(ether)계 유기용매 등이 이용되고 있다.
- [8] 한편, 리튬 이온 전지는 고온에서의 충방전 혹은 저장 시 저항 증가와 용량 감퇴가 일어나 성능이 열화되는 단점이 있다. 이때, 이러한 문제의 원인 중 하나로 제시되고 있는 것이 고온에서 전해액의 열화로 발생하는 부반응, 그

중에서도 리튬염의 분해로 인한 열화이다. 이러한 염의 부산물이 활성화 후 양극 및 음극의 표면에 형성된 피막을 분해시킬 경우, 피막의 부동태(passivation) 능력을 떨어뜨리는 문제가 존재하며, 이로 인하여 전해액의 추가적인 분해와 이에 수반된 자가 방전을 유발시키는 문제가 있다.

- [9] 리튬 이온 전지의 전극 소재 중 특히 음극의 경우 흑연계 음극을 사용하는 경우가 대부분인데, 흑연의 경우 작동 전위가 0.3 V (vs. Li/Li<sup>+</sup>) 이하로 리튬 이온 전지에 사용되는 전해액의 전기화학적 안정창(Electrochemical stability window)보다 낮다. 따라서, 현재 사용되는 전해액이 먼저 환원되어 분해된다. 이렇게 환원 분해된 전해액 산물은 리튬 이온은 투과시키지만, 전해액의 추가적인 분해는 억제하는 Solid electrolyte interphase (SEI) 막을 형성하게 된다.
- [10] 그러나 상기 SEI 막이 추가적인 전해액 분해를 억제시킬 수 있을 정도로 충분한 부동태 능력을 갖추지 못하는 경우, 저장 중에 전해액이 추가적으로 분해되고 충전된 흑연이 자가 방전되면서, 결론적으로 전지의 전위가 저하되는 단점이 있다.
- [11] 예컨대, 리튬 이온 전지에 널리 사용되는 리튬염인 LiPF<sub>6</sub>의 열분해로 생성되는 HF와 PF<sub>5</sub>와 같은 산(acid)은 피막 혹은 전극 표면을 열화시킨다. 이로 인해, 전극 표면이 열화되면 양극에서는 전이금속 용출이 발생하여 저항이 증가하고, 레독스 센터(redox center)를 소실하여 용량이 감퇴할 수 있다. 더욱이, 용출된 금속 이온의 경우 음극에 전착되어 금속의 전착과 추가적인 전해질 분해로 인한 전자를 소모시켜 비가역 용량이 증가하여, 셀 용량을 감퇴시킬 뿐만 아니라, 저항 증가 및 흑연 음극의 자가 방전을 유발할 수 있다.
- [12] 따라서, 최근 고온에서 SEI 막의 손상을 억제하고 부동태 능력을 유지하기 위하여, 전해액 내에 환원 분해가 잘 발생할 수 있는 기능기를 포함하는 전해액 첨가제를 도입하거나, 또는 부동태 능력에 영향을 줄 수 있는 인자, 예를 들면 열 또는 수분 등에 의해 발생하는 리튬염의 분해산물 (HF, PF<sub>5</sub> 등)을 제거할 수 있는 방법이 제안되고 있다.

[13]

## 발명의 상세한 설명

### 기술적 과제

- [14] 본 발명은 루이스 염기 화합물인 것으로서 산과 빠르게 반응하고 SEI피막 형성 효과 및 비수전해액 내부에서 발생된 분해 산물 제거 효과가 우수한 비수전해액 첨가제 및 이를 포함하는 리튬 이차전지용 비수전해액을 제공하고자 한다.
- [15] 또한, 상기 비수전해액 첨가제 및 전해액을 포함함으로써, 초기 효율과 자가 방전 특성이 향상된 리튬 이차전지를 제공하고자 한다.
- [16]

### 기술적 해결 방법

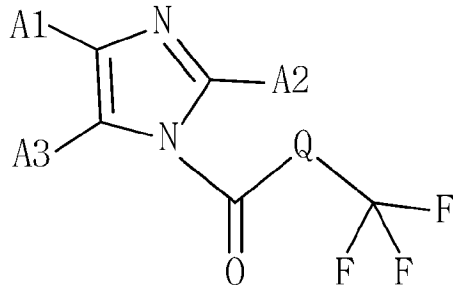
[17] 본 발명은 리튬 이차전지용 비수전해액에 대한 것이다.

[18] 본 발명의 제1 측면은 상기 비수전해액에 대한 것으로서, 상기 비수전해액은 리튬염, 유기용매 및 첨가제로 하기 [화학식 1]로 표시되는 화합물을 포함한다.

[19]

[20] [화학식 1]

[21]



[22]

[23] 상기 [화학식 1]에서, Q는 없거나 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 10의 알킬기이고, 상기 A1, A2 및 A3는 각각 독립적으로 수소 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 10의 알킬기이다.

[24] 본 발명의 제2 측면은, 상기 제1 측면에 있어서, 상기 Q는 사슬형 또는 분지형의 알킬기, 알케닐기 또는 알키닐기인 것이다.

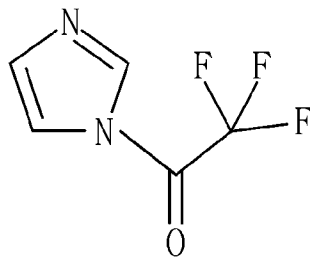
[25] 본 발명의 제3 측면은, 상기 제2 측면에 있어서, 상기 Q는 적어도 하나의 수소가 Cl, F, Br 및 I 중 선택된 할로젠 원소로 치환된 것이다.

[26] 본 발명의 제4 측면은, 상기 제1 내지 제3 측면 중 어느 하나에 있어서, 상기 첨가제는 하기 [화학식 1a]로 표시되는 화합물을 포함하는 것이다.

[27]

[28] [화학식 1a]

[29]



[30]

[31] 본 발명의 제5 측면은, 상기 제1 내지 제4 측면 중 어느 하나에 있어서, 상기 리튬염은 양이온으로  $\text{Li}^+$ 를 포함하고, 음이온으로는  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{N}(\text{CN})_2^-$ ,  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{AlO}_4^-$ ,  $\text{AlCl}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{SbF}_6^-$ ,  $\text{AsF}_6^-$ ,  $\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}^-$ ,  $\text{BF}_2\text{C}_2\text{O}_4^-$ ,  $\text{BC}_4\text{O}_8^-$ ,  $\text{PF}_4\text{C}_2\text{O}_4^-$ ,  $\text{PF}_2\text{C}_4\text{O}_8^-$ ,  $(\text{CF}_3)_2\text{PF}_4^-$ ,  $(\text{CF}_3)_3\text{PF}_3^-$ ,  $(\text{CF}_3)_4\text{PF}_2^-$ ,  $(\text{CF}_3)_5\text{PF}^-$ ,  $(\text{CF}_3)_6\text{P}^-$ ,  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ ,  $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3^-$ ,  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_3^-$ ,  $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ ,  $(\text{FSO}_2)_2\text{N}^-$ ,  $\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_3)_2\text{CO}^-$ ,  $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{CH}^-$ ,  $\text{CH}_3\text{SO}_3^-$ ,  $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_3^-$ ,  $\text{CF}_3\text{CO}_2^-$ ,  $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$ ,  $\text{PO}_2\text{F}_2^-$ ,  $\text{SCN}^-$  및  $(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 어느 하나를

포함하는 것이다.

[32] 본 발명의 제6 측면은, 상기 제1 내지 제5 측면 중 어느 하나에 있어서, 상기 리튬 이차전지용 비수전해액 100 중량% 대비 상기 첨가제가 0.1 중량% 내지 2 중량%로 포함되는 것이다.

[33] 본 발명의 제7 측면은, 상기 제1 내지 제6 측면 중 어느 하나에 있어서, 상기 리튬 이차전지용 비수전해액 100 중량% 대비 상기 첨가제가 0.3 중량% 내지 1.5 중량%로 포함되는 것이다.

[34] 본 발명의 제8 측면은 리튬 이차 전지에 대한 것으로서, 상기 전지는 양극, 음극, 분리막 및 리튬 이차전지용 비수전해액을 포함하며, 상기 비수전해액은 제1 내지 제7 측면 중 어느 하나에 따른 것이다.

[35]

### 발명의 효과

[36] 본 발명에 따르면, 비수전해액 제조 시에 루이스 염기 화합물을 전해액 첨가제로 포함함으로써, 비수전해액에 주로 사용되는 리튬염(LiPF<sub>6</sub>)의 분해산물로 형성되는 HF와 PF<sub>5</sub>를 제거(scavenging) 하여, 고온 저장 시 SEI 막의 부동태 능력을 유지할 수 있다. 또한, 상기 루이스 염기 화합물을 첨가제로 포함하는 비수전해액을 포함함으로써, 양극의 용출 및 음극의 SEI 막의 파괴에 의한 자가 방전 현상을 개선하여 전지 성능이 향상된 리튬 이차전지를 제조할 수 있다. 이에 더하여 초기 피막을 우수하게 형성함으로써 추가적인 전해질 분해를 억제하여 초기 효율이 개선된 이차 전지를 제공할 수 있다.

[37]

### 도면의 간단한 설명

[38] 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.

[39] 도 1은 본 발명의 실시예 1 및 비교예 1의 실험예 1에 따른 미분 용량 곡선을 나타낸 그래프이다.

[40] 도 2는 본 발명의 실시예 1 및 비교예 1의 실험예 2에 따른 활성화 공정시의 초기 효율을 나타낸 결과이다.

[41] 도 3은 본 발명의 실시예 1 및 비교예 1의 실험예 3에 따른 초기 OCV (open-circuit-voltage)의 강하를 나타낸 결과이다.

[42]

### 발명의 실시를 위한 형태

[43] 이하, 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.

[44] 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.

- [45] 리튬 이차전지는 초기 충방전 시에 비수전해액이 분해되면서, 양극 및 음극 표면에 부동태 능력을 가지는 피막이 형성되어 고온 저장 특성을 향상시킨다. 하지만, 피막은 리튬 이온 전지에 널리 사용되는 리튬염인  $\text{LiPF}_6$  등의 음이온 열분해로 생성되는  $\text{HF}$ 와  $\text{PF}_5$ 와 같은 산에 의해 열화될 수 있다. 이러한 산의 공격에 의하여 양극에서는 전이금속 원소의 용출이 발생하면서 표면의 구조 변화로 전극 표면의 저항이 증가하고, 레독스 센터인 금속 원소들이 소실되면서 이론 용량이 줄어들어 발현 용량이 감소할 수 있다. 또한, 이렇게 용출된 전이금속 이온의 경우 강한 환원 전위 대역에서 반응하는 음극에 전착되어 전자를 소모할 뿐만 아니라, 전착될 때 SEI 막을 파괴한다. 이에 따라 음극 표면이 노출되면서 음극의 저항이 증가하고, 추가적인 전해질 분해 반응을 야기한다. 그 결과, 비가역 용량이 증가하면서 셀의 용량이 지속적으로 저하되는 문제가 존재한다.

[46]

- [47] 이에, 본 발명에서는 비수전해액 첨가제로 루이스 염기 화합물을 포함함으로써, 리튬염의 분해로 인하여 야기되는 산을 제거하여, 고온 저장 시 SEI 막의 열화나 양극에서의 전이금속 용출 등을 방지할 수 있으면서, 활물질 표면 피막 형성 능력이 우수한 비수전해액 및 이를 포함하는 리튬 이차전지를 제공하고자 한다.

[48]

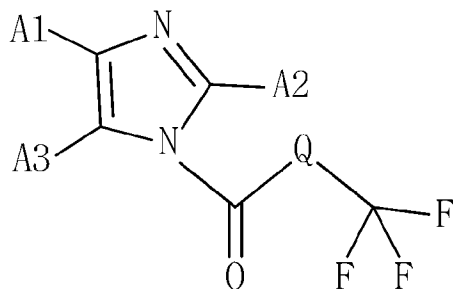
[49] 리튬 이차전지용 비수전해액

- [50] 구체적으로, 본 발명의 일 실시예에서는 리튬염, 유기용매 및 첨가제로 하기 [화학식 1]로 표시되는 화합물을 포함하는 리튬 이차전지용 비수전해액을 제공한다.

[51]

[52] [화학식 1]

[53]



[54]

- [55] 상기 [화학식 1]에서, Q는 없거나 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 10의

알킬기일 수 있다. 본 발명의 일 실시양태에 있어서, 상기 Q는 사슬형 또는 분지형의 알킬기, 알케닐기 또는 알키닐기일 수 있다. 한편, 상기 Q는 적어도 하나의 수소가 Cl, F, Br 및 I 중 선택된 할로젠 원소로 치환될 수 있다. 한편, 본 발명의 일 실시양태에 있어서, A1, A2 및 A3는 각각 독립적으로 수소이거나, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 10의 알킬기일 수 있다.

[56]

## [57] (1) 리튬염

[58] 먼저, 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차전지용 비수전해액에 있어서, 상기 리튬염은 리튬 이차전지용 전해액 제조시에 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>, BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, AlO<sub>4</sub><sup>-</sup>, AlCl<sub>4</sub><sup>-</sup>, PF<sub>6</sub><sup>-</sup>, SbF<sub>6</sub><sup>-</sup>, PO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>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, LiI, LiBF<sub>4</sub>, LiClO<sub>4</sub>, LiAlO<sub>4</sub>, LiAlCl<sub>4</sub>, LiPF<sub>6</sub>, LiSbF<sub>6</sub>, LiAsF<sub>6</sub>, LiPO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>, LiB<sub>10</sub>Cl<sub>10</sub>, LiBOB (LiB(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>), LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>, LiTFSI (LiN(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), LiFSI (LiN(SO<sub>2</sub>F)<sub>2</sub>), LiCH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>, LiCF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>, LiCH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub> 및 LiBETI (LiN(SO<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 어느 하나 이상을 들 수 있다. 구체적으로 리튬염은 LiPO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>, LiBF<sub>4</sub>, LiClO<sub>4</sub>, LiPF<sub>6</sub>, LiBOB (LiB(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>), LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>, LiTFSI (LiN(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), LiFSI (LiN(SO<sub>2</sub>F)<sub>2</sub>) 및 LiBETI (LiN(SO<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)로 이루어진 군으로부터 선택된 단일물 또는 2종 이상의 혼합물을 포함할 수 있다.

[59] 상기 리튬염은 통상적으로 사용 가능한 범위 내에서 적절히 변경할 수 있으나, 최적의 전극 표면의 부식 방지용 피막 형성 효과를 얻기 위하여, 전해액 내에 0.8 M 내지 4.0 M의 농도, 구체적으로 1.0M 내지 3.0M 농도로 포함될 수 있다.

[60] 상기 리튬염의 농도가 0.8 M 미만이면, 리튬 이차전지의 저온 출력 개선 및 고온 저장 시 사이클 특성 개선의 효과가 미미하고, 4.0 M 농도를 초과하면 비수전해액의 점도가 증가함에 따라 전해액 함침성이 저하될 수 있다.

[61]

## [62] (2) 유기용매

[63] 본 명세서에 따른 리튬 이차전지용 비수전해액에 있어서, 상기 유기용매는 환형 카보네이트계 유기용매, 선형 카보네이트계 유기용매 또는 이들의 혼합 유기용매를 포함할 수 있다.

[64] 상기 환형 카보네이트계 유기용매는 고점도의 유기용매로서 유전율이 높아 전해질 내의 리튬염을 잘 해리시킬 수 있는 유기용매로서, 그 구체적인 예로 에틸렌 카보네이트(EC), 프로필렌 카보네이트(PC), 1,2-부틸렌 카보네이트, 2,3-부틸렌 카보네이트, 1,2-펜틸렌 카보네이트, 2,3-펜틸렌 카보네이트 및



비닐렌 카보네이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나 이상의 유기용매를 포함할 수 있으며, 이 중에서도 에틸렌 카보네이트를 포함할 수 있다.

- [65] 또한, 상기 선형 카보네이트계 유기용매는 저점도 및 저유전율을 가지는 유기용매로서, 그 대표적인 예로 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 이상의 유기용매를 사용할 수 있으며, 구체적으로 에틸메틸 카보네이트(EMC)를 포함할 수 있다.
- [66] 또한, 상기 유기용매는 높은 이온 전도율을 갖는 전해액을 제조하기 위하여, 상기 환형 카보네이트계 유기용매 및 선형 카보네이트계 유기용매로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나 이상의 카보네이트계 유기용매에 선형 에스테르계 유기용매 및 환형 에스테르계 유기용매로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나 이상의 에스테르계 유기용매를 추가로 포함할 수도 있다.
- [67] 이러한 선형 에스테르계 유기용매는 그 구체적인 예로 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, 프로필 아세테이트, 메틸 프로피오네이트, 에틸 프로피오네이트, 프로필 프로피오네이트 및 부틸 프로피오네이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나 이상의 유기용매를 들 수 있다.
- [68] 또한, 상기 환형 에스테르계 유기용매로는  $\gamma$ -부티로락톤,  $\gamma$ -발레로락톤,  $\gamma$ -카프로락톤,  $\sigma$ -발레로락톤,  $\epsilon$ -카프로락톤과 같은 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나 이상의 유기용매를 들 수 있다.
- [69] 한편, 상기 유기용매는 필요에 따라 리튬 이차전지용 전해액에 통상적으로 사용되는 유기용매를 제한 없이 추가하여 사용할 수 있다. 예를 들면, 에테르계 유기용매, 아미드계 유기용매 및 니트릴계 유기용매 중 적어도 하나 이상의 유기용매를 추가로 포함할 수도 있다.

[70]

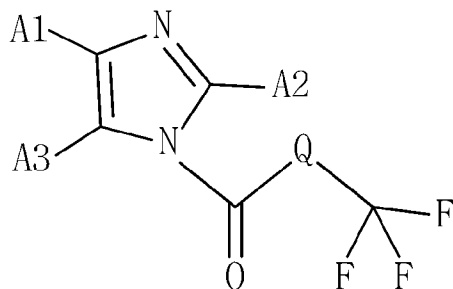
[71] **(3) 첨가제**

[72] 본 발명의 리튬 이차전지용 비수전해액은 첨가제로 하기 [화학식 1]로 표시되는 화합물을 포함할 수 있다.

[73]

[74] [화학식 1]

[75]



[76]

[77] 상기 화학식 1에서, Q는 없거나 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 10의 알킬기일 수 있다. 본 발명의 일 실시양태에 있어서, 상기 Q는 사슬형 또는 분지형 알킬기, 알케닐기, 알키닐기일 수 있다. 한편, 본 발명의 일 실시양태에 있어서, 상기 Q는 적어도 하나의 수소가 Cl, F, Br 및 I 중 선택된 할로젠 원소로 치환될 수 있다. 한편, 본 발명의 일 실시양태에 있어서, A1, A2 및 A3는 각각 독립적으로 수소이거나, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 10의 알킬기일 수 있다.

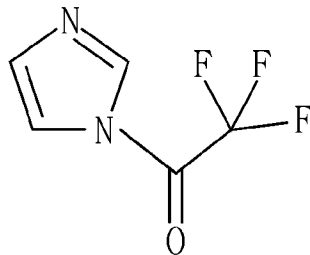
[78]

[79] 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 대표적인 예로 하기 화학식 1a로 표시되는 화합물일 수 있다.

[80]

[81] [화학식 1a]

[82]



[83]

[84] 본 발명의 일 실시양태에 있어서, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 비수전해액 전체 중량을 기준으로 0.1 중량% 내지 2 중량%의 범위로 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 범위 내에서 0.1 중량% 이상, 0.2 중량% 이상, 0.3 중량% 또는 0.5 중량% 이상 포함할 수 있다. 또한, 상기 범위 내에서 1.7 중량% 이하, 1.5 중량% 이하, 또는 1.2 중량% 이하의 범위로 포함될 수 있다. 상기 화학식 1a에서 고리 화합물 중 탄소는 수소(H)가 결합되어 있는 것이며, 이와 같은 수소의 존재는 당업자에게 자명한 것이다.

[85]

[86] 상기 화학식 1로 표시되는 화합물이 상기 범위로 포함되는 경우, 제반 성능이 더욱 향상된 이차전지를 제조할 수 있다. 예컨대, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물 함량이 0.1 중량% 미만이면 HF 혹은 PF<sub>5</sub>를 초기에 제거할 수는 있으나, 시간이 지날수록 제거 효과가 미미해질 뿐만 아니라 첨가제에 의한 초기 SEI 형성 효과가 현저히 떨어질 수 있다. 또한, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물 함량이 2.0 중량%를 초과하는 경우에는 과량의 첨가제에 의한 부반응 및 부산물이 발생하여 고온 저장 시에 이차전지의 저항이 증가될 수 있다.

[87]

[88] 따라서, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물의 함량이 0.1 중량% 이상 내지 2

중량% 이하, 구체적으로 0.1 중량% 내지 1.7 중량%, 보다 구체적으로 0.3 중량% 내지 1.5 중량%로 포함되는 경우에 첨가제에 의한 부반응, 용량 저하 및 저항 증가 등의 단점을 최대한 억제하면서, 리튬염의 분해산물인 HF와 PF<sub>5</sub> 등의 산을 보다 효과적으로 제거할 수 있다.

[89]

[90] 본 명세서에서 전해액 첨가제로 포함되는 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 이미다졸(imidazole) 작용기를 포함하는 루이스 염기 기반의 화합물이므로, 고온에서 전지의 열화의 원인을 야기하는 부산물, 예컨대 리튬염의 분해로 인하여 발생하는 루이스 산 (예컨대, HF 또는 PF<sub>5</sub>)을 용이하게 제거(scavenging)할 수 있다. 그 결과, 루이스 산으로부터 기인하는 양극 혹은 음극 표면 피막의 화학 반응으로 인한 열화 거동을 억제할 수 있으므로, 피막의 파괴에 의한 전지의 추가적인 전해액 분해를 막을 수 있고, 나아가 이차전지의 자가 방전을 완화하여 고온 저장 특성을 향상시킬 수 있다. 이에 더하여 상기 화합물은 C=O 작용기가 포함되어, 일반적으로 리튬 이온 전지에 활용되고 있는 용매군에 용해도가 우수하면서도, Li 염과 결합이 용이하게 가능하여 환원 분해시 음극 표면을 보호할 수 있는 Li-유/무기 복합체인 SEI의 형성 능력 또한 우수하다.

[91]

[92] **(4) 부가적 첨가제**

[93] 또한, 본 발명의 리튬 이차전지용 비수전해액은 고출력의 환경에서 비수전해액이 분해되어 음극 붕괴가 유발되는 것을 방지하거나, 저온 고율방전 특성, 고온 안정성, 과충전 방지, 고온에서의 전지 팽창 억제 효과 등을 더욱 향상시키기 위하여, 필요에 따라 상기 비수전해액 내에 부가적 첨가제들을 추가로 포함할 수 있다.

[94]

[95] 이러한 부가적 첨가제는 그 대표적인 예로 환형 카보네이트계 화합물, 할로젠 치환된 카보네이트계 화합물, 설통계 화합물, 설페이트계 화합물, 포스페이트계 화합물, 보레이트계 화합물, 니트릴계 화합물, 벤젠계 화합물, 아민계 화합물, 실란계 화합물 및 리튬염계 화합물로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나 이상의 부가적 첨가제를 포함할 수 있다.

[96]

상기 환형 카보네이트계 화합물은 비닐렌카보네이트(VC) 또는 비닐에틸렌 카보네이트를 들 수 있다. 상기 할로젠 치환된 카보네이트계 화합물은 플루오로에틸렌 카보네이트(FEC))를 들 수 있다.

[97]

상기 설통계 화합물은 1,3-프로판 설통(PS), 1,4-부탄 설통, 에텐설통, 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 있다.

[98]

상기 설페이트계 화합물은 에틸렌 설페이트(Ethylene Sulfate; Esa), 트리메틸렌설페이트 (Trimethylene sulfate; TMS), 또는 메틸트리메틸렌설페이트

(Methyl trimethylene sulfate; MTMS)을 들 수 있다.

- [99] 상기 포스페이트계 화합물은 리튬 디플루오로(비스옥살라토)포스페이트, 리튬 디플루오로포스페이트( $\text{LiPO}_2\text{F}_2$ ), 테트라메틸 트리메틸 실릴 포스페이트, 트리메틸 실릴 포스파이트, 트리스(2,2,2-트리플루오로에틸)포스페이트 및 트리스(트리플루오로에틸) 포스파이트로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 화합물을 들 수 있다.
- [100] 상기 보레이트계 화합물은 테트라페닐보레이트, 리튬 옥살릴디플루오로보레이트를 들 수 있다.
- [101] 상기 니트릴계 화합물은 숙시노니트릴, 아디포니트릴, 아세토니트릴, 프로피오니트릴, 부티로니트릴, 발레로니트릴, 카프릴로니트릴, 헵탄니트릴, 사이클로펜탄 카보니트릴, 사이클로헥산 카보니트릴, 2-플루오로벤조니트릴, 4-플루오로벤조니트릴, 디플루오로벤조니트릴, 트리플루오로벤조니트릴, 페닐아세토니트릴, 2-플루오로페닐아세토니트릴, 및 4-플루오로페닐아세토니트릴, Propargyl 1H-imidazole-1-carboxylate로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나 이상의 화합물을 들 수 있다.
- [102] 상기 벤젠계 화합물은 플루오로벤젠을 들 수 있고, 상기 아민계 화합물은 트리에탄올아민 또는 에틸렌디아민 등을 들 수 있으며, 상기 실란계 화합물로 테트라비닐실란을 들 수 있다.
- [103]
- [104] 상기 리튬염계 화합물은 상기 비수전해액에 포함되는 리튬염과 상이한 화합물로서,  $\text{LiPO}_2\text{F}_2$ , LiODFB, LiBOB(리튬 비스옥살레이트보레이트( $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ ) 및  $\text{LiBF}_4$ 로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 화합물을 들 수 있다.
- [105]
- [106] 이러한 부가적 첨가제 중, 비닐렌 카보네이트, 비닐에틸렌 카보네이트 또는 숙시노 니트릴을 포함하는 경우에 이차전지의 초기 활성화 공정시 음극 표면에 보다 견고한 SEI 피막을 형성할 수 있다.
- [107]
- [108] 상기  $\text{LiBF}_4$ 를 포함하는 경우에는 고온 저장시 전해액의 분해로 인하여 생성될 수 있는 가스 발생을 억제하여, 이차전지의 고온 안정성을 향상시킬 수 있다.
- [109] 한편, 상기 부가적 첨가제들은 2종 이상이 혼합되어 사용될 수 있으며, 비수전해액 전체 중량을 기준으로 0.01 내지 50 중량%, 구체적으로 0.01 내지 20 중량%로 포함될 수 있다. 상기 부가적 첨가제의 함량이 0.01 중량%보다 적으면 전지의 저온 출력 개선 및 고온 저장 특성 및 고온 수명 특성 개선의 효과가 미미하고, 상기 부가적 첨가제의 함량이 50 중량%를 초과하면 과량의 첨가제에 의해 전지의 충방전시 부반응이 과도하게 발생할 가능성이 있다. 특히, 상기 SEI 막 형성용 첨가제들이 과량으로 첨가될 시에 고온에서 충분히 분해되지 못하여, 상온에서 전해액 내에서 미반응물이 생성되거나, 또는 석출된 채로 존재하고

있을 수 있다. 이에 따라 이차전지의 수명 또는 저항특성이 저하되는 부반응이 발생될 수 있다.

[110]

[111] 리튬 이차전지

[112] 또한, 본 발명의 또 다른 일 실시예에서는 본 발명의 리튬 이차전지용 비수전해액을 포함하는 리튬 이차전지를 제공한다.

[113]

[114] 한편, 본 발명의 리튬 이차전지는 양극, 음극 및 양극과 음극 사이에 세퍼레이터가 순차적으로 적층되어 있는 전극 조립체를 형성하여 전지 케이스에 수납한 다음, 본 발명의 비수전해액을 투입하여 제조할 수 있다.

[115] 이러한 본 발명의 리튬 이차전지를 제조하는 방법은 당 기술 분야에 알려진 통상적인 방법에 따라 제조되어 적용될 수 있으며, 구체적으로 후술하는 바와 같다.

[116]

[117] (1) 양극

[118] 상기 양극은 양극 집전체 상에 양극활물질, 바인더, 도전제 및 용매 등을 포함하는 양극 슬러리를 코팅한 다음, 건조 및 압연하여 제조할 수 있다.

[119] 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.

[120] 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,  $\text{LiNi}_{1-Y}\text{Mn}_Y\text{O}_2$  ( $0 < Y < 1$ ),  $\text{LiMn}_{2-Z}\text{Ni}_Z\text{O}_4$  ( $0 < Z < 2$ ), 리튬-니켈-코발트계 산화물(예를 들면,  $\text{LiNi}_{1-Y1}\text{Co}_{Y1}\text{O}_2$  ( $0 < Y1 < 1$ ), 리튬-망간-코발트계 산화물(예를 들면,  $\text{LiCo}_{1-Y2}\text{Mn}_{Y2}\text{O}_2$  ( $0 < Y2 < 1$ ),  $\text{LiMn}_{2-Z1}\text{Co}_{Z1}\text{O}_4$  ( $0 < Z1 < 2$ ), 리튬-니켈-망간-코발트계 산화물(예를 들면,  $\text{Li}(\text{Ni}_p\text{Co}_q\text{Mn}_{r1})\text{O}_2$  ( $0 < p < 1$ ,  $0 < q < 1$ ,  $0 < r1 < 1$ ,  $p+q+r1=1$ ) 또는  $\text{Li}(\text{Ni}_{p1}\text{Co}_{q1}\text{Mn}_{r2})\text{O}_4$  ( $0 < p1 < 2$ ,  $0 < q1 < 2$ ,  $0 < r2 < 2$ ,  $p1+q1+r2=2$ ), 또는 리튬-니켈-코발트-전이금속(M) 산화물(예를 들면,  $\text{Li}(\text{Ni}_{p2}\text{Co}_{q2}\text{Mn}_{r3}\text{M}_{s2})\text{O}_2$  (M은 Al, Fe, V, Cr, Ti, Ta, Mg 및 Mo로 이루어지는 군으로부터 선택되고,  $p2$ ,  $q2$ ,  $r3$  및  $s2$ 는 각각 독립적인 원소들의 원자분율로서,  $0 < p2 < 1$ ,  $0 < q2 < 1$ ,  $0 < r3 < 1$ ,  $0 < s2 < 1$ ,  $p2+q2+r3+s2=1$ 이다) 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

LiCoO<sub>2</sub>, LiMnO<sub>2</sub>, LiNiO<sub>2</sub>, 리튬 니켈망간코발트 산화물(예를 들면, Li(Ni<sub>0.6</sub>Mn<sub>0.2</sub>Co<sub>0.2</sub>)O<sub>2</sub>, Li(Ni<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.3</sub>Co<sub>0.2</sub>)O<sub>2</sub>, 또는 Li(Ni<sub>0.8</sub>Mn<sub>0.1</sub>Co<sub>0.1</sub>)O<sub>2</sub> 등), 또는 리튬 니켈코발트알루미늄 산화물(예를 들면, Li(Ni<sub>0.8</sub>Co<sub>0.15</sub>Al<sub>0.05</sub>)O<sub>2</sub> 등) 동일 수 있으며, 리튬 복합금속 산화물을 형성하는 구성원소의 종류 및 함량비 제어에 따른 개선 효과의 현저함을 고려할 때 상기 리튬 복합금속 산화물은 Li(Ni<sub>0.6</sub>Mn<sub>0.2</sub>Co<sub>0.2</sub>)O<sub>2</sub>, Li(Ni<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.3</sub>Co<sub>0.2</sub>)O<sub>2</sub>, Li(Ni<sub>0.7</sub>Mn<sub>0.15</sub>Co<sub>0.15</sub>)O<sub>2</sub> 또는 Li(Ni<sub>0.8</sub>Mn<sub>0.1</sub>Co<sub>0.1</sub>)O<sub>2</sub> 동일 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다.

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

[122] 상기 바인더는 활물질과 도전제 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 테르모노머, 스티렌-부타디엔 고무, 불소 고무, 다양한 공중합체 등을 들 수 있다.

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

[124] 이러한 도전제는 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 그라파이트 등의 흑연 분말; 탄소 섬유나 금속 섬유 등의 도전성 섬유; 불화 카본 분말, 알루미늄 분말, 니켈 분말 등의 도전성 분말; 산화아연, 티탄산 칼륨 등의 도전성 위스키; 산화티탄 등의 도전성 금속 산화물; 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 소재 등이 사용될 수 있다.

[125] 또한, 상기 용매는 NMP(N-methyl-2-pyrrolidone) 등의 유기용매를 포함할 수 있으며, 상기 양극 활물질 및 선택적으로 바인더 및 도전제 등을 포함할 때 바람직한 점도가 되는 양으로 사용될 수 있다. 예를 들면, 양극 활물질 및 선택적으로 바인더 및 도전제를 포함하는 양극 슬러리 중의 고형분 농도가 10 중량% 내지 60 중량%, 바람직하게 20 중량% 내지 50 중량%가 되도록 포함될 수 있다.

[126]

[127] (2) 음극

[128] 상기 음극은 음극 집전체 상에 음극활물질, 바인더, 도전제 및 용매 등을 포함하는 음극 슬러리를 코팅한 다음, 건조 및 압연하여 제조할 수 있다.

- [129] 상기 음극 집전체는 일반적으로 3 내지 500 $\mu\text{m}$ 의 두께를 가질 수 있다. 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.
- [130] 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 산화물로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나 이상을 포함할 수 있다.
- [131] 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.
- [132] 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.
- [133] 상기 금속 복합 산화물로는  $\text{PbO}$ ,  $\text{PbO}_2$ ,  $\text{Pb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{GeO}$ ,  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Li}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_3$  ( $0 \leq x \leq 1$ ),  $\text{Li}_x\text{WO}_2$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) 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.
- [134] 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, Ge, P, As, Sb, Bi, S, Se, Te, Po 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.

- [135] 상기 전이 금속 산화물로는 리튬 함유 티타늄 복합 산화물(LTO), 바나듐 산화물, 리튬 바나듐 산화물 등을 들 수 있다.
- [136] 상기 음극 활물질은 음극 슬러리 중 고형분의 전체 중량을 기준으로 80 중량% 내지 99중량%로 포함될 수 있다.
- [137] 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 모노머, 스티렌-부타디엔 고무, 불소 고무, 이들의 다양한 공중합체 등을 들 수 있다.
- [138] 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, 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 분말, 알루미늄 분말, 니켈 분말 등의 도전성 분말; 산화아연, 티탄산 칼륨 등의 도전성 위스커; 산화티탄 등의 도전성 금속 산화물; 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 소재 등이 사용될 수 있다.
- [139] 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.
- [140]
- [141] **(3) 세퍼레이터**
- [142] 본 발명의 리튬 이차전지에 포함되는 상기 세퍼레이터는 일반적으로 사용되는 통상적인 다공성 고분자 필름, 예를 들어 에틸렌 단독중합체, 프로필렌 단독중합체, 에틸렌/부텐 공중합체, 에틸렌/헥센 공중합체 및 에틸렌/메타크릴레이트 공중합체 등과 같은 폴리올레핀계 고분자로 제조한 다공성 고분자 필름을 단독으로 또는 이들을 적층하여 사용할 수 있으며, 또는 통상적인 다공성 부직포, 예를 들어 고융점의 유리 섬유, 폴리에틸렌테레프탈레이트 섬유 등으로 된 부직포를 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [143] 본 발명의 리튬 이차전지의 외형은 특별한 제한이 없으나, 캔을 사용한 원통형,



각형, 파우치(pouch)형 또는 코인(coin)형 등이 될 수 있다.

[144]

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

[146]

[147] **실시예 1**

[148] **1. 비수 전해액 제조**

[149] 1.0 M LiPF<sub>6</sub>가 용해된 유기용매 (에틸렌 카보네이트(EC): 에틸 메틸 카보네이트(EMC)=3:7 부피비) 98.5g에 상기 화학식 1a로 표시되는 화합물 0.5g 및 에틸렌설페이트 1.0g을 첨가하여 본 발명의 비수전해액을 제조하였다.

[150]

[151] **2. 전극 조립체의 제조**

[152] 양극 활물질(LiNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.1</sub>Mn<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub>)과 도전제 카본 블랙(carbon black) 및 바인더 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF)를 97.5:1:1.5 중량비로 용매인 N-메틸-2-피롤리돈(NMP)에 첨가하여 양극 혼합물 슬러리(고형분 함량: 50 중량%)를 제조하였다. 상기 양극 혼합물 슬러리를 12 $\mu$ m 두께의 양극 집전체인 알루미늄(Al) 박막에 도포 및 건조한 후, 롤 프레스(roll press)를 실시하여 양극을 제조하였다.

[153] 음극 활물질 (SiO:그라파이트=5.5:94.5 중량비), 바인더인 SBR-CMC, 도전재인 카본 블랙(carbon black)을 95:3.5:1.5 중량비로 용매인 물에 첨가하여 음극 혼합물 슬러리(고형분 함량: 60 중량%)를 제조하였다. 상기 음극 혼합물 슬러리를 6 $\mu$ m 두께의 음극 집전체인 구리(Cu) 박막에 도포 및 건조한 후, 롤 프레스(roll press)를 실시하여 음극을 제조하였다.

[154] 상기 제조된 양극, 무기물 입자(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)가 도포된 폴리올레핀계 다공성 분리막 및 음극을 순차적으로 적층하여 전극조립체를 제조하였다.

[155]

[156] **3. 이차 전지 제조**

[157] 전지 케이스 내에 상기 조립된 전극 조립체를 수납하고, 상기 비수 전해액용 조성물을 주액하여 파우치형 리튬 이차 전지를 제조하였다.

[158]

[159] **비교예 1**

[160] 1.0 M LiPF<sub>6</sub>가 용해된 유기용매 (에틸렌 카보네이트(EC): 에틸 메틸 카보네이트(EMC)=3:7 부피비) 99.0 g에 에틸렌 설페이트 1.0 g을 첨가하여 비수전해액을 제조하였다. 여기에서 제조된 비수 전해액을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 전지를 제조하였다.

[161]

[162] 실험예[163] 실험예 1 미분 용량 곡선 평가

[164] 상기 실시예 1과 비교예 1에서 제조된 이차전지를 각각 0.1 C CC-CV로 SOC 30%까지 충전하여 활성화한 후, 디가스를 진행하였다. 활성화시 얻어진 용량-전압 곡선을 1차 미분하여 얻어진 미분 용량 곡선을 도 1에 나타내었다.

[165] 도 1을 살펴보면, 첨가제가 포함된 본 발명의 비수전해액을 구비한 실시예 1의 리튬 이차전지는 초기에 전해액 분해가 일어나는 분해 피크(peak)가 확인되었고, 이러한 분해 이후에 더 높은 전압에서의 추가적인 전해액 분해에 의한 피크(peak)가 상당히 감소한 것을 확인할 수 있었다. 따라서, 실시예 1의 전해액이 비교예 1의 전해액에 비하여 초기에 더 효과적으로 피막을 형성한 것을 확인할 수 있었다.

[166]

[167] 실험예 2 초기 쿨롱 효율 평가

[168] 상기 실시예 1과 비교예 1에서 제조된 이차전지를 각각 0.1 C CC-CV로 SOC 30%까지 충전하여 활성화한 후, 디가스를 진행하였다. 이어서, PNE-0506 충방전기(제조사: (주)PNE 솔루션, 5 V, 6 A)를 사용하여 1회 만충-만방전 용량을 측정하고, 이렇게 얻어진 충전 용량과 방전 용량을 통하여 초기 쿨롱 효율 (방전 용량 / 충전 용량)을 측정하였다.

[169] 도 2를 살펴보면, 첨가제가 포함된 본 발명의 비수전해액을 구비한 실시예 1의 리튬 이차전지는 초기에 전해질 분해를 효과적으로 억제하였기에, 초기 효율이 상당히 높게 확인됨을 확인할 수 있었고, 이는 곧 전지 제조시에 발생하는 에너지 손실이 적음을 의미한다.

[170]

[171] 실험예 3 OCV drop 평가

[172] 상기 실시예 1과 비교예 1에서 제조된 이차전지를 각각 0.1 C CC-CV로 SOC 30%까지 충전하여 활성화한 후, 디가스를 진행하였다. 이어서, PNE-0506 충방전기(제조사: (주)PNE 솔루션, 5 V, 6 A)를 사용하여 1회 만충-만방전 용량을 측정하고, 이렇게 얻어진 충전 용량과 방전 용량을 통하여 초기 쿨롱 효율 (방전 용량 / 충전 용량)을 측정하였다. 이후, 3 사이클 충방전을 진행하고 만충전하여 전지의 자가방전 정도를 측정하였다.

[173] 도 3을 살펴보면, 첨가제가 포함된 본 발명의 비수전해액을 구비한 실시예 1의 리튬 이차전지는 초기에 피막을 비교예 1의 이차전지에 비하여 더 효과적으로 형성하였기에, 활물질의 자가 방전에 의한 OCV 강하가 상당히 억제된 것을 확인할 수 있다.

[174]

[175] 실시예 2

[176] 1. 비수전해액 제조

- [177] 에틸렌 카보네이트(EC):에틸메틸카보네이트(EMC)를 30:70 부피비로 혼합하여 비수성 유기 용매를 제조하고,  $\text{LiPF}_6$ 를 농도가 1.0M이 되도록 용해시켰다. 여기에 상기 화학식 1a로 표시되는 화합물을 비수전해액 총 중량을 기준으로 각각 0.2중량%가 되도록 첨가하였다.
- [178] 상기 첨가제 외에 비닐렌 카보네이트(VC) 0.5중량%, 1,3-프로판 설통(PS) 0.5중량%, 에틸렌 설페이트(Esa) 1중량%, 리튬 디플루오로포스페이트( $\text{LiDFP}$ ,  $\text{LiPO}_2\text{F}_2$ ) 2중량%, 1,3-프로펜 설통(PRS) 0.2중량%, Propargyl 1H-imidazole-1-carboxylate(HS02, CAS 83395-38-4) 0.1중량%를 첨가하여 비수전해액을 제조하였다.
- [179]
- [180] 2. 전극 제조
- [181] 양극 활물질( $\text{Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$ ), 도전제(카본 블랙) 및 바인더(폴리비닐리덴플루오라이드)를 90:5:5 중량 비율로 용제인 N-메틸-2-피롤리돈(NMP)에 첨가하여 양극 활물질 슬러리 (고형분 농도 50 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.
- [182] 음극 활물질(인조 흑연), 바인더(PVDF), 도전제(카본 블랙)를 95:2:3 중량 비율로 용제인 NMP에 첨가하여 음극 활물질 슬러리(고형분 농도 60 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.
- [183]
- [184] 3. 이차전지 제조
- [185] 전술한 방법으로 제조한 양극과 음극을 폴리에틸렌 다공성 필름과 함께 순차적으로 적층하여 전극조립체를 제조한 다음, 이를 전지 케이스에 넣고 상기 비수전해액을 주액하고, 밀봉하여 리튬 이차전지(전지용량 2100 mAh)를 제조하였다.
- [186]
- [187] **실시예 3**
- [188] 비수 전해액 제조 시 화학식 1a를 0.5중량% 첨가하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 2와 동일한 방법으로 리튬 이차 전지를 제조하였다.
- [189]
- [190] **비교예 2**
- [191] 비수 전해액 제조 시 화학식 1a를 첨가하지 않은 것을 제외하고는, 상기 실시예 2와 동일한 방법으로 리튬 이차 전지를 제조하였다.
- [192]
- [193] **실험예 4** 고온( $60^\circ\text{C}$ ) 저장 후 용량 유지율 평가
- [194] 실시예 2, 실시예 3 및 비교예 2에서 제조된 리튬 이차전지를 각각 210 mA

전류(0.1 C rate)로 포메이션(formation)을 진행한 뒤, 전지 내 가스를 제거하였다(degas 공정). 이후 25°C에서 0.33C/4.2V 정전류/정전압(CC/CV) 4.2V/0.05C 조건으로 충전하고, 0.33C/2.5V 정전류로 방전하였다. 이때, 셀 조립 후 및 고온 저장 전에 PNE-0506 충방전기(제조사: (주)PNE 솔루션, 5V, 6A)를 사용하여 측정된 방전 용량을 초기 방전용량으로 정의하였다.

[195] 이어서, 각각의 이차전지를 SOC 100% 충전 상태로 설정한 후 60°C에 12주 저장하였다.

[196] 그 다음, 25°C에서 0.33C/4.2V 정전류/정전압(CC/CV) 4.2V /0.05C 조건으로 충전하고 0.33C/2.5V 정전류로 방전하고, PNE-0506 충방전기(제조사: (주)PNE 솔루션, 5V, 6A)를 사용하여 방전 용량을 측정하였다. 이때, 측정된 용량을 고온 저장 후 방전용량으로 정의하였다.

[197] 측정된 초기 방전 용량 및 고온 저장 후 방전 용량을 하기 식 (1)에 대입하여 용량 유지율(capacity retention)을 측정하고, 그 결과를 하기 표 1에 기재하였다.

[198] 식 (1): 용량 유지율(%) = (고온 저장 후 방전 용량/초기 방전 용량)X100

[199]

[200] **실�험예 5 고온(60 °c) 저장 후 저항 증가율 평가**

[201] 실시예 2, 실시예 3 및 비교예 2에서 제조된 리튬 이차전지를 각각 210 mA 전류(0.1 C rate)로 포메이션(formation)을 진행한 뒤, 전지 내 가스를 제거하였다(degas 공정). 이후 25°C에서 0.33C/4.2 V 정전류-정전압 4.2 V/0.05C 조건으로 충전 및 0.33C 방전하여 SOC 50%만큼 전지의 충전 상태를 맞춘 후 2.5C 정전류로 30초간 방전 펄스(pulse)를 준 상태에서 나타나는 전압 강하를 PNE-0506 충방전기(제조사: (주)PNE 솔루션, 5V, 6A)를 사용하여 측정하여 초기 저항값을 얻었다. 이후 2.5V 내지 4.2V 전압 구동 범위에서 0.33C/4.2V 정전류-정전압 4.2 V/0.05C 조건으로 충전하여 SOC 100%만큼 전지의 충전 상태를 맞추었다.

[202] 그 다음, 각각의 이차전지를 60°C에서 12주간 방치하였다.

[203] 이어서, PNE-0506 충방전기(제조사: (주)PNE 솔루션, 5V, 6A)를 사용하여 0.33C/4.2 V 정전류-정전압 4.2 V/0.05C 조건으로 충전 및 0.33C 방전으로 SOC 50%만큼 전지의 충전 상태를 맞춘 후 2.5C 정전류로 30초간 방전 펄스(pulse)를 준 상태에서 나타나는 전압 강하를 측정하여 고온 저장 후 저항값을 얻었다.

[204] 하기 식 (2)를 이용하여 초기 저항 대비 고온 저장 후 증가한 저항의 비율로부터 각각의 이차전지에 대한 저항 증가율(%)을 산출하고, 이를 하기 표 1에 나타내었다.

[205] 식 (2): 저항 증가율(%) = {(고온 저장 후 저항-초기 저항)/초기저항}X100

[206]

[207] **실�험예 6 고온(45 °c) 충방전 후 용량 유지율 평가**

[208] 실시예 2, 실시예 3 및 비교예 2에서 제조된 리튬 이차전지를 각각 210 mA 전류(0.1 C rate)로 포메이션(formation)을 진행한 뒤, 전지 내 가스를

제거하였다(degas 공정). 이후 45°C에서 0.33C/4.2V 정전류/정전압(CC/CV) 4.2V/0.05C 조건으로 충전하고, 0.33C/2.5V 정전류로 방전하였다. 이때, 셀 조립 후 및 고온 저장 전에 PNE-0506 충방전기(제조사: (주)PNE 솔루션, 5V, 6A)를 사용하여 측정된 방전 용량을 초기 방전용량으로 정의하였다.

[209] 상기 충방전 과정을 1사이클로 하여 총 200사이클의 충방전을 수행한 후, 측정된 초기 방전 용량 및 200사이클 후 방전 용량을 하기 식 (3)에 대입하여 용량 유지율(capacity retention)을 측정하고, 그 결과를 하기 표 1에 기재하였다.

[210] 식 (3): 용량 유지율(%)=(200사이클 후 방전 용량/초기 방전 용량)X100

[211]

[212] **실�험예 7 고온(45 °c) 충방전 후 저항 증가율 평가**

[213] 실시예 2, 실시예 3 및 비교예 2에서 제조된 리튬 이차전지를 각각 210 mA 전류(0.1 C rate)로 포메이션(formation)을 진행한 뒤, 전지 내 가스를 제거하였다(degas 공정). 이후 45°C에서 0.33C/4.2 V 정전류-정전압 4.2V /0.05C 조건으로 충전 및 0.33C 방전하여 SOC 50%만큼 전지의 충전 상태를 맞춘 후 2.5C 정전류로 30초간 방전 펄스(pulse)를 준 상태에서 나타나는 전압 강하를 PNE-0506 충방전기(제조사: (주)PNE 솔루션, 5V, 6A)를 사용하여 측정하여 초기 저항값을 얻었다.

[214] 상기 충방전 과정을 1사이클로 하여 총 200사이클의 충방전을 수행한 후, 측정된 초기 저항값 및 200사이클 후 초기 저항값을 하기 식 (4)에 대입하여 저항 증가율(%)을 산출하고, 이를 하기 표 1에 나타내었다.

[215] 식 (4): 저항 증가율(%)={(200사이클 후 저항-초기 저항)/초기저항}X100

[216]

[217] [표1]

항목		고온 저장 후		200사이클 충방전 후	
No.	첨가제 유무 및 함량	용량 유지율(%)	저항 증가율(%)	용량 유지율(%)	저항 증가율(%)
실시예 2	화학식 1a 0.2중량%	94.52	3.06	94.29	-4.67
실시예 3	화학식 1a 0.5중량%	94.97	-5.19	94.34	-6.60
비교예 2	-	94.20	3.37	93.97	1.90

[218]

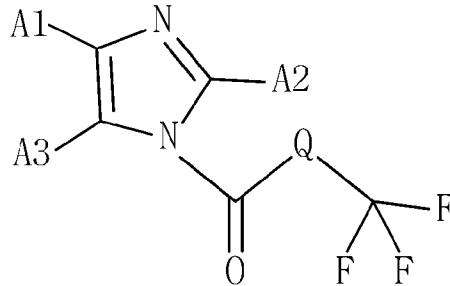
[219] 상기 [표 1]에서 확인할 수 있는 바와 같이 실시예의 전지에서 저장특성 및 수명

특성이 비교예의 전지에 대해서 우수한 것으로 확인되었다. 이로부터 초기 SEI 피막이 잘 형성되고 피막 열화가 억제되는 경우 전지의 저장 및 사이클 성능이 개선되는 것을 알 수 있다.

## 청구범위

[청구항 1] 리튬염, 유기용매 및 첨가제로 하기 [화학식 1]로 표시되는 화합물을 포함하는 것인 리튬 이차전지용 비수전해액:

[화학식 1]



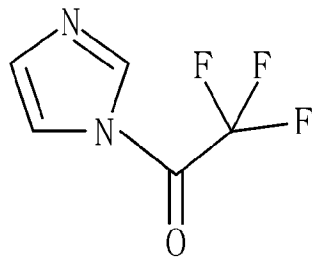
상기 [화학식 1]에서, Q는 없거나 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 10의 알킬기이고, 상기 A1, A2 및 A3는 각각 독립적으로 수소 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 10의 알킬기이다.

[청구항 2] 제1항에 있어서,  
상기 Q는 사슬형 또는 분지형의 알킬기, 알케닐기 또는 알키닐기인 것인 리튬 이차전지용 비수전해액.

[청구항 3] 제2항에 있어서,  
상기 Q는 적어도 하나의 수소가 Cl, F, Br 및 I 중 선택된 할로겐 원소로 치환된 것인 리튬 이차전지용 비수전해액.

[청구항 4] 제1항에 있어서,  
상기 첨가제는 하기 [화학식 1a]로 표시되는 화합물을 포함하는 것인 리튬 이차전지용 비수전해액:

[화학식 1a]



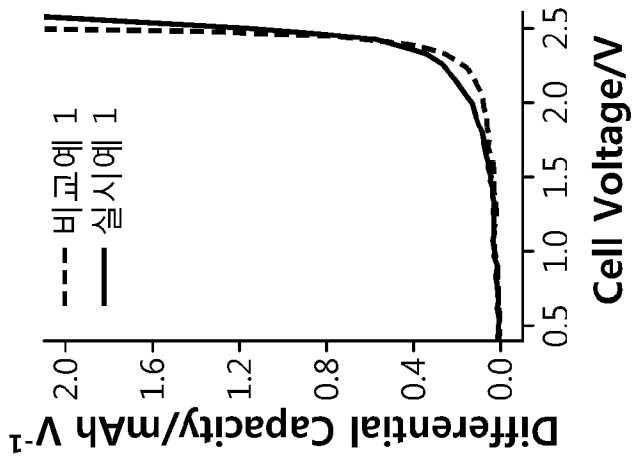
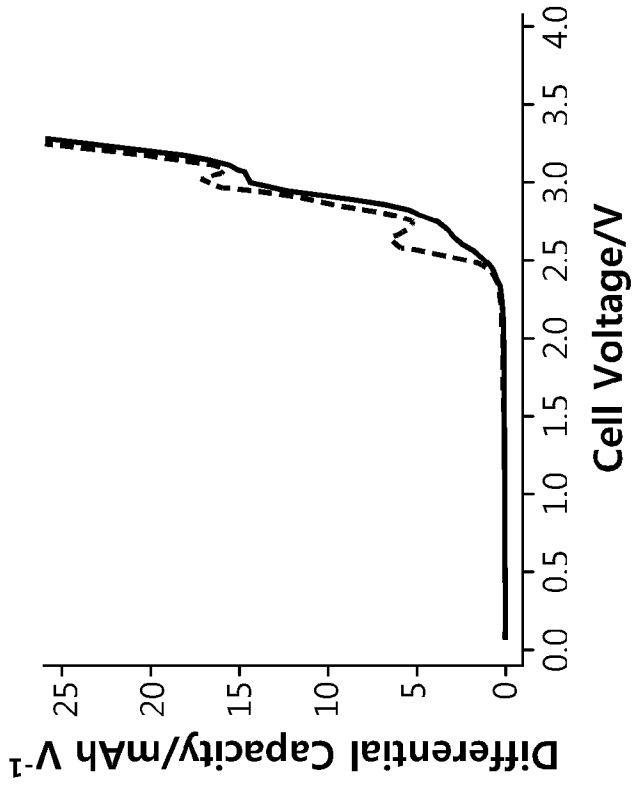
[청구항 5] 청구항 1에 있어서,  
상기 리튬염은 양이온으로 Li<sup>+</sup>를 포함하고, 음이온으로는 F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, N(CN)<sub>2</sub><sup>-</sup>, BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, AlO<sub>4</sub><sup>-</sup>, AlCl<sub>4</sub><sup>-</sup>, PF<sub>6</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>, PO<sub>2</sub>F<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 포함하는 것인 리튬 이차전지용 비수전해액.

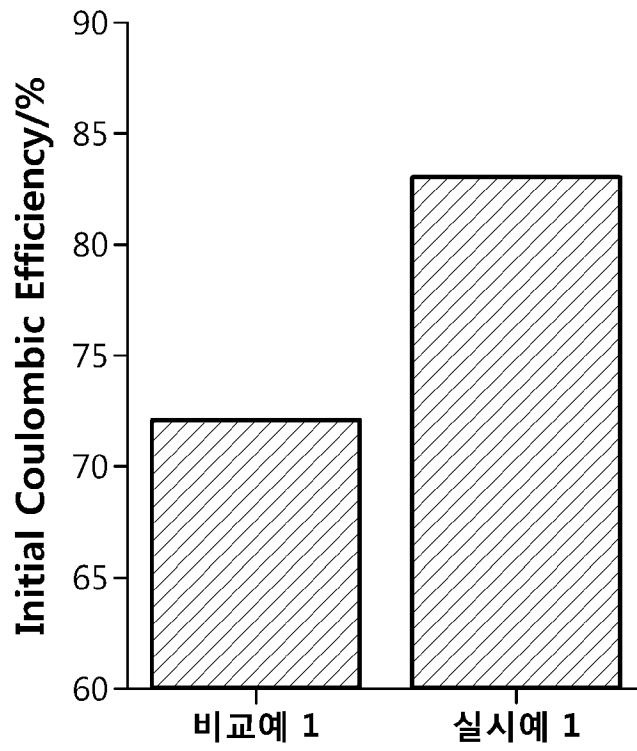
- [청구항 6] 제1항에 있어서,  
상기 리튬 이차전지용 비수전해액 100 중량% 대비 상기 첨가제가 0.1 중량% 내지 2 중량%로 포함되는 것인 리튬 이차전지용 비수전해액.
- [청구항 7] 제1항에 있어서,  
상기 리튬 이차전지용 비수전해액 100 중량% 대비 상기 첨가제가 0.3 중량% 내지 1.5 중량%로 포함되는 것인 리튬 이차전지용 비수전해액.
- [청구항 8] 양극, 음극, 분리막 및 제1항에 따른 리튬 이차전지용 비수전해액을 포함하는 리튬 이차 전지.



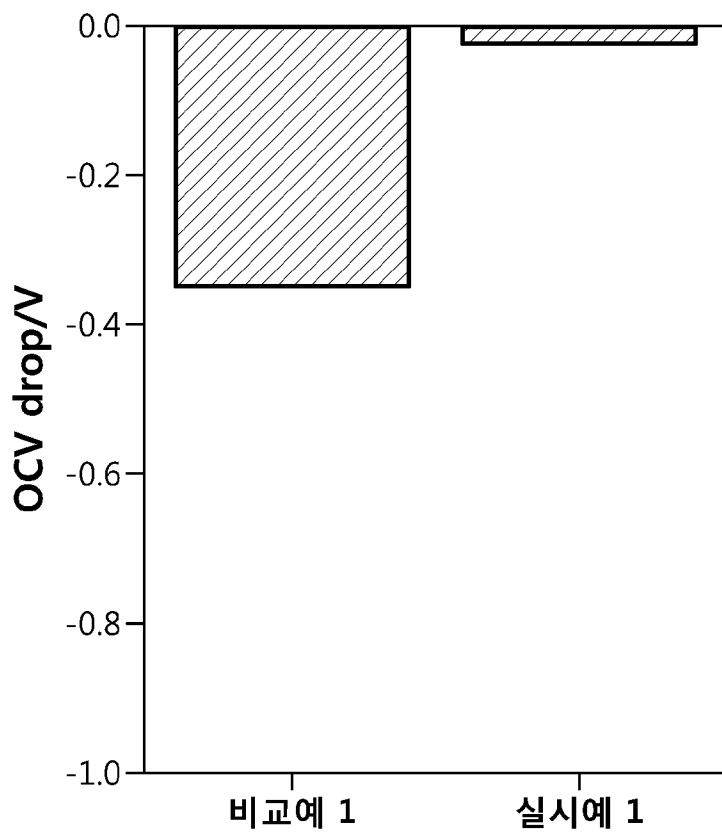
[도1]



[도2]



[도3]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2021/002207

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
<b>H01M 10/0567(2010.01)i; H01M 10/52(2006.01)i; H01M 10/052(2010.01)i</b>		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01M 10/0567(2010.01); C07C 311/08(2006.01); H01M 10/0525(2010.01); H01M 10/0568(2010.01); H01M 10/42(2006.01); H01M 6/16(2006.01)		
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), STN (Registry, Caplus) & keywords: 리튬 이차 전지(lithium secondary battery), 전해질 첨가제(electrolyte additive), 이미다졸(imidazole), 1-(트리플루오로아세틸)이미다졸(1-(trifluoroacetyl)imidazole), 고온(high temperature)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2014-127354 A (FUJIFILM CORP.) 07 July 2014 (2014-07-07) See claims 1 and 15; paragraphs [0061], [0086], [0087], [0147] and [0165]; and table 2-1.	1-8
A	WO 2007-126262 A1 (KYUNGWON ENTERPRISE CO., LTD.) 08 November 2007 (2007-11-08) See entire document.	1-8
A	KR 10-2019-0008100 A (LG CHEM, LTD.) 23 January 2019 (2019-01-23) See entire document.	1-8
A	KR 10-2019-0127946 A (ARKEMA FRANCE) 13 November 2019 (2019-11-13) See entire document.	1-8
A	US 9166249 B2 (DAROLLES, I. et al.) 20 October 2015 (2015-10-20) See entire document.	1-8
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 "D" document cited by the applicant in the international application "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 "T" 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 <b>17 June 2021</b>		Date of mailing of the international search report <b>17 June 2021</b>
Name and mailing address of the ISA/KR <b>Korean Intellectual Property Office Government Complex-Daejeon Building 4, 189 Cheongsaro, Seo-gu, Daejeon 35208</b> Facsimile No. +82-42-481-8578		Authorized officer  Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No.

**PCT/KR2021/002207**

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
JP	2014-127354	A	07 July 2014	None			
WO	2007-126262	A1	08 November 2007	None			
KR	10-2019-0008100	A	23 January 2019	CN	110574210	A	13 December 2019
				EP	3518334	A1	31 July 2019
				EP	3518334	B1	21 April 2021
				US	2020-0044287	A1	06 February 2020
				WO	2019-013501	A1	17 January 2019
KR	10-2019-0127946	A	13 November 2019	CN	110800148	A	14 February 2020
				EP	3607601	A1	12 February 2020
				FR	3064822	A1	05 October 2018
				FR	3064822	B1	07 June 2019
				JP	2020-513140	A	30 April 2020
				US	2020-0119397	A1	16 April 2020
				WO	2018-185422	A1	11 October 2018
US	9166249	B2	20 October 2015	CN	103563154	A	05 February 2014
				EP	2658026	A1	30 October 2013
				JP	2014-501434	A	20 January 2014
				KR	10-2014-0025330	A	04 March 2014
				US	2012-0164541	A1	28 June 2012
				WO	2012-087414	A2	28 June 2012
				WO	2012-087414	A3	27 December 2012

<b>A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))</b> <b>H01M 10/0567(2010.01)i; H01M 10/52(2006.01)i; H01M 10/052(2010.01)i</b>		
<b>B. 조사된 분야</b> 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) H01M 10/0567(2010.01); C07C 311/08(2006.01); H01M 10/0525(2010.01); H01M 10/0568(2010.01); H01M 10/42(2006.01); H01M 6/16(2006.01) 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), STN(Registry, Caplus) & 키워드: 리튬 이차 전지(lithium secondary battery), 전해질 첨가제(electrolyte additive), 이미다졸(imidazole), 1-(트리플루오로아세틸)이미다졸(1-(trifluoroacetyl)imidazole), 고온(high temperature)		
<b>C. 관련 문헌</b>		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	JP 2014-127354 A (FUJIFILM CORP.) 2014.07.07 청구항 1, 15; 단락 [0061], [0086], [0087], [0147], [0165]; 표 2-1	1-8
A	WO 2007-126262 A1 (KYUNGWON ENTERPRISE CO., LTD.) 2007.11.08 전체문헌	1-8
A	KR 10-2019-0008100 A (주식회사 엘지화학) 2019.01.23 전체문헌	1-8
A	KR 10-2019-0127946 A (아르코마 프랑스) 2019.11.13 전체문헌	1-8
A	US 9166249 B2 (DAROLLES, I. 등) 2015.10.20 전체문헌	1-8
<input type="checkbox"/> 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. <input checked="" type="checkbox"/> 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.		
* 인용된 문헌의 특별 카테고리: “A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌 “D” 본 국제출원에서 출원인이 인용한 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	국제조사보고서 발송일	
2021년06월17일(17.06.2021)	2021년06월17일(17.06.2021)	
ISA/KR의 명칭 및 우편주소	심사관	
대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사)	민인규	
팩스 번호 +82-42-481-8578	전화번호 +82-42-481-3326	

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
JP 2014-127354 A	2014/07/07	없음	
WO 2007-126262 A1	2007/11/08	없음	
KR 10-2019-0008100 A	2019/01/23	CN 110574210 A	2019/12/13
		EP 3518334 A1	2019/07/31
		EP 3518334 B1	2021/04/21
		US 2020-0044287 A1	2020/02/06
		WO 2019-013501 A1	2019/01/17
KR 10-2019-0127946 A	2019/11/13	CN 110800148 A	2020/02/14
		EP 3607601 A1	2020/02/12
		FR 3064822 A1	2018/10/05
		FR 3064822 B1	2019/06/07
		JP 2020-513140 A	2020/04/30
		US 2020-0119397 A1	2020/04/16
		WO 2018-185422 A1	2018/10/11
US 9166249 B2	2015/10/20	CN 103563154 A	2014/02/05
		EP 2658026 A1	2013/10/30
		JP 2014-501434 A	2014/01/20
		KR 10-2014-0025330 A	2014/03/04
		US 2012-0164541 A1	2012/06/28
		WO 2012-087414 A2	2012/06/28
		WO 2012-087414 A3	2012/12/27