

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구  
국제사무국

(43) 국제공개일  
2023년 3월 23일 (23.03.2023)



(10) 국제공개번호  
**WO 2023/043138 A1**

(51) 국제특허분류:

*H01M 10/0567* (2010.01)     *H01M 4/36* (2006.01)  
*H01M 10/052* (2010.01)     *H01M 4/587* (2010.01)  
*H01M 4/525* (2010.01)     *H01M 4/48* (2010.01)  
*H01M 4/505* (2010.01)

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))

(21) 국제출원번호: PCT/KR2022/013567

(22) 국제출원일: 2022년 9월 8일 (08.09.2022)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:

10-2021-0122325 2021년 9월 14일 (14.09.2021) KR

(71) 출원인: 주식회사 엘지에너지솔루션 (**LG ENERGY SOLUTION, LTD.**) [KR/KR]; 07335 서울특별시 영등포구 여의대로 108, 타워1, Seoul (KR).

(72) 발명자: 오정우 (**OH, Jeong Woo**); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG에너지솔루션 기술연구원, Daejeon (KR). 김하은 (**KIM, Ha Eun**); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG에너지솔루션 기술연구원, Daejeon (KR). 이철형 (**LEE, Chul Haeng**); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG에너지솔루션 기술연구원, Daejeon (KR).

(74) 대리인: 특허법인 태평양 (**BAE, KIM & LEE IP**); 04521 서울특별시 중구 청계천로 30, 5층, 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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, 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.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 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,



WO 2023/043138 A1

(54) Title: LITHIUM SECONDARY BATTERY

(54) 발명의 명칭: 리튬 이차전지

(57) Abstract: The present invention provides a lithium secondary battery. Specifically, the lithium secondary battery comprises: a cathode including a cathode active material; an anode including an anode active material; a separator interposed between the cathode and the anode; and a nonaqueous electrolyte for a lithium secondary battery, wherein the nonaqueous electrolyte for a lithium secondary battery comprises a lithium salt, a nonaqueous organic solvent, and a compound represented by chemical formula 1. Accordingly, the overall performance of the battery can be improved.

(57) 요약서: 본 발명은 리튬 이차전지를 제공한다. 구체적으로, 상기 리튬 이차전지는 양극 활물질을 포함하는 양극; 음극 활물질을 포함하는 음극; 상기 음극 및 양극 사이에 개재되는 세퍼레이터; 및 리튬 이차전지용 비수 전해액을 포함하며, 상기 리튬 이차전지용 비수 전해액은 리튬염; 비수성 유기용매; 및 화학식 1로 표시되는 화합물;을 포함함으로써, 전지 제반 성능을 개선할 수 있다.

# 명세서

## 발명의 명칭: 리튬 이차전지

### 기술분야

- [1] 관련 출원(들)과의 상호 인용
- [2] 본 출원은 2021년 09월 14일자 한국 특허 출원 제10-2021-0122325호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국 특허 출원의 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.

[3]

### 기술분야

- [5] 본 발명은 고온 안정성 및 고온 사이클 특성이 향상된 리튬 이차전지에 관한 것이다.

### 배경기술

- [6] 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.
- [7] 이차 전지는 개인 IT 디바이스 등에 적용될 수 있을 정도로 소형화가 가능하고, 전기자동차, 전력 저장 장치 등에 적용될 수도 있기 때문에, 여러 용도에 가장 적합한 기술로 관심이 대두되고 있다. 이차 전지 중에서도, 에너지 밀도가 높은 전지 시스템인 리튬 이온 전지(LIB)가 각광을 받고 있으며, 현재 여러 디바이스에 적용되고 있다.
- [8] 리튬 이온 전지는 리튬을 함유하고 있는 전이금속 산화물로 이루어진 양극과, 리튬을 저장할 수 있는 음극, 리튬염을 함유한 비수성 유기용매를 포함하는 전해액 및 세퍼레이터로 구성되어 있다.
- [9] 한편, 리튬 이온 전지는 전지의 적합한 특성을 구현하기 위하여, 대표적인 리튬염으로 LiPF<sub>6</sub>를 주로 사용하고 있다. 그러나, 상기 LiPF<sub>6</sub>은 열에 매우 취약하기 때문에, 전지가 고온에 노출되었을 때, 열분해되면서 PF<sub>5</sub> 등의 루이스산(Lewis acid)을 발생시킨다. 이러한 루이스산 물질은 에틸렌 카보네이트 등의 비수성 유기용매의 분해 반응을 야기할 뿐만 아니라, 전극 표면에 형성된 Solid electrolyte interphase (SEI) 등의 피막을 열화시켜 추가적인 전해액 분해 반응 및 양극으로부터의 전이금속 용출을 초래한다.
- [10] 용출된 전이 금속 이온은 양극에 재전착 (Re-deposition) 되면서 양극의 저항을 증가시키는 원인이 되기도 하고, 반대로 전해액을 통하여 음극으로 이동된 후 음극에서 전착되어 음극의 자가방전, solid electrolyte interphase (SEI) 막의 파괴 및 재생성 등으로 인해 리튬 이온의 추가적 소모를 야기시켜, 저항 증가 및 수명 열화 등을 야기하는 원인이 되고 있다.
- [11] 따라서, 전지가 고온에 노출되었을 때, 전지의 열화 거동을 억제하기 위하여,

리튬염의 열분해로 생성되는 HF와 PF<sub>5</sub> 등의 부산물을 제거하는 동시에, SEI 막의 부동태 능력을 향상시킬 수 있는 방법에 대한 관심이 대두되고 있다.

## 발명의 상세한 설명

### 기술적 과제

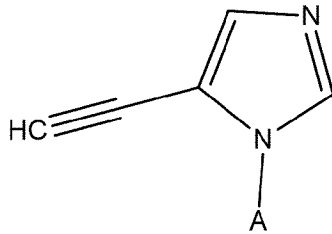
- [12] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위한 것으로, 리튬염으로부터 발생된 분해산물을 제거하는 동시에 SEI 강화 효과를 구현할 수 있는 전해액 첨가제를 함유한 리튬 이차전지용 비수 전해액을 포함함으로써, 우수한 고온 안정성 및 고온 사이클 특성을 구현할 수 있는 리튬 이차전지를 제공하고자 한다.

### 과제 해결 수단

- [13] 일 구현예에 따르면, 본 발명은 양극 활물질을 포함하는 양극; 음극 활물질을 포함하는 음극; 상기 양극 및 음극 사이에 개재되는 세퍼레이터; 및 리튬 이차전지용 비수 전해액을 포함하며, 상기 리튬 이차전지용 비수 전해액은 리튬염, 비수성 유기용매 및 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 리튬 이차전지를 제공한다.

- [14] [화학식 1]

[15]



- [16] 상기 화학식 1에서,  
[17] A는 탄소수 1 내지 5의 알킬기이다.

### 발명의 효과

- [18] 본 발명에 따른 리튬 이차전지는 분자 구조 내에 프로파질기와 2 이상의 질소 원소를 포함하는 화학식 1로 표시되는 루이스 염기계 화합물을 함유한 리튬 이차전지용 비수 전해액을 포함함으로써, 양극 및 음극 표면에 안정한 피막을 형성하는 동시에 리튬염의 열 분해로 인하여 생성되는 부산물을 효과적으로 제거(scavenging)하여, 양극 및 음극 표면에서의 피막 열화를 방지할 수 있고, 양극으로부터 전이금속이 용출되는 것을 효과적으로 억제할 수 있으며, 초기 저항 증가를 억제할 수 있으므로, 결과적으로 고온 안정성 및 고온 사이클 특성을 향상 효과를 구현할 수 있다.

### 발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [19] 먼저, 본 발명을 기술하기에 앞서, 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.

- [20] 한편, 본 명세서에서 사용되는 용어는 단지 예시적인 실시예들을 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도는 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다.
- [21] 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.
- [22] 본 명세서에서, "%"는 명시적인 다른 표시가 없는 한 중량%를 의미한다.
- [23] 본 발명을 설명하기에 앞서, 명세서 내에서 "탄소수 a 내지 b"의 기재에 있어서, "a" 및 "b"는 구체적인 작용기에 포함되는 탄소 원자의 개수를 의미한다. 즉, 상기 작용기는 "a" 내지 "b" 개의 탄소원자를 포함할 수 있다.
- [24] 본 명세서에서, 알킬기는 선형 또는 가지형일 수 있으며, 선택적으로 치환될 수 있다.
- [25] 또한, 본 명세서에서, "치환"이란 별도의 정의가 없는 한, 탄소에 결합된 적어도 하나의 수소가 수소 이외의 원소로 치환된 것을 의미하며, 예를 들면, 탄소수 1 내지 5의 알킬기 또는 불소 원소로 치환된 것을 의미한다.
- [26]
- [27] 이하, 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.
- [28] 일반적으로, 리튬 이차전지는 초기 충방전 시에 비수전해액이 분해되면서, 양극 및 음극 표면에 부동태 능력을 가지는 피막을 형성하여 고온 저장 특성을 확보할 수 있다. 하지만, 상기 피막은 리튬 이온 전지에 널리 사용되는 리튬염(LiPF<sub>6</sub> 등)의 열분해로 생성되는 HF와 PF<sub>3</sub>와 같은 루이스산 물질에 의해 열화될 수 있다. 즉, 루이스산 물질의 공격에 의하여 양극으로부터 전이금속 원소의 용출이 발생하면, 표면의 구조의 변화로 전극의 표면 저항이 증가하고, 레독스 센터인 금속 원소들이 소실되면서 이론 용량이 감소하여, 발현 용량이 감소할 수 있다. 또한, 이렇게 용출된 전이금속 이온은 강한 환원 전위 대역에서 반응하는 음극에 전착되어, 전자를 소모할 뿐만 아니라, 전착될 때 피막을 파괴하여, 음극 표면을 노출시키기 때문에 추가적인 비수 전해액 분해 반응을 야기할 수 있다 그 결과, 음극 저항과 비가역 용량이 증가하면서 셀의 용량이 지속적으로 저하되는 문제가 존재한다.
- [29] 이에, 본 발명에서는 전극 표면에 안정한 피막 형성을 위하여, 리튬염으로부터 발생된 분해 산물 제거 효과 및 SEI 강화 효과가 향상된 첨가제를 포함하는 리튬 이차전지용 비수 전해액을 구비한 리튬 이차전지를 제공하고자 한다.

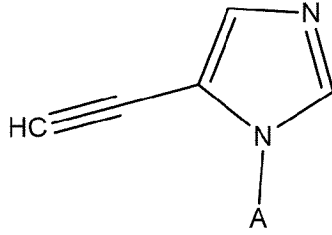
[30]

[31] 리튬 이차전지용 비수전해액

[32] 먼저, 본 발명은 리튬염, 비수성 유기용매 및 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 리튬 이차전지용 비수 전해액을 제공한다.

[33] [화학식 1]

[34]



[35] 상기 화학식 1에서,

[36] A는 탄소수 1 내지 5의 알킬기이다.

[37]

[38] **(1) 리튬염**

[39] 먼저, 리튬염에 대하여 설명하면 다음과 같다.

[40] 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차전지용 비수 전해액에 있어서, 상기 리튬염은 리튬 이차전지용 전해액에 통상적으로 사용되는 것들이 제한 없이 사용될 수 있으며, 예를 들어 양이온으로  $\text{Li}^+$ 를 포함하고, 음이온으로는  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{N}(\text{CN})_2^-$ ,  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{AlO}_4^-$ ,  $\text{AlCl}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{SbF}_6^-$ ,  $\text{AsF}_6^-$ ,  $\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}^-$ ,  $\text{BF}_2\text{C}_2\text{O}_4^-$ ,  $\text{BCl}_4\text{O}_8^-$ ,  $\text{PF}_4\text{C}_2\text{O}_4^-$ ,  $\text{PF}_2\text{C}_4\text{O}_8^-$ ,  $(\text{CF}_3)_2\text{PF}_4^-$ ,  $(\text{CF}_3)_3\text{PF}_3^-$ ,  $(\text{CF}_3)_4\text{PF}_2^-$ ,  $(\text{CF}_3)_5\text{PF}^-$ ,  $(\text{CF}_3)_6\text{P}^-$ ,  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ ,  $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3^-$ ,  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_3^-$ ,  $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ ,  $(\text{FSO}_2)_2\text{N}^-$ ,  $\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_3)_2\text{CO}^-$ ,  $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{CH}^-$ ,  $\text{CH}_3\text{SO}_3^-$ ,  $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_3^-$ ,  $\text{CF}_3\text{CO}_2^-$ ,  $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$ ,  $\text{SCN}^-$  및  $(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 어느 하나를 들 수 있다. 구체적으로, 상기 리튬염은  $\text{LiCl}$ ,  $\text{LiBr}$ ,  $\text{LiI}$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiAlO}_4$ ,  $\text{LiAlCl}_4$ ,  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiSbF}_6$ ,  $\text{LiAsF}_6$ ,  $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ ,  $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$  ( $\text{LiBOB}$ ),  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ,  $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$  ( $\text{LiTFSI}$ ),  $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$  ( $\text{LiFSI}$ ),  $\text{LiCH}_3\text{SO}_3$ ,  $\text{LiCF}_3\text{CO}_2$ ,  $\text{LiCH}_3\text{CO}_2$  및  $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)_2$  ( $\text{LiBETI}$ )로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 어느 하나 이상을 들 수 있다. 상기 리튬염은 구체적으로  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$  ( $\text{LiBOB}$ ),  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ,  $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$  ( $\text{LiTFSI}$ ),  $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$  ( $\text{LiFSI}$ ) 및  $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)_2$  ( $\text{LiBETI}$ )로 이루어진 군으로부터 선택된 단일물 또는 2종 이상의 혼합물을 포함할 수 있고, 보다 구체적으로  $\text{LiPF}_6$ 를 포함할 수 있다.

[41] 상기 리튬의 함량은 리튬염이 사용되는 통상적으로 범위 내에서 적절히 변경할 수 있으나, 최적의 전극 표면의 부식 방지용 피막 형성 효과를 얻기 위하여, 전해액 내에 0.8 M 내지 3.0 M의 농도, 구체적으로 1.0M 내지 3.0M 농도로 포함될 수 있다.

[42] 상기 리튬염이 상기 농도 범위로 포함되면, 최적의 함침성을 구현할 수 있도록 비수 전해액의 점도를 제어할 수 있고, 리튬 이온의 이동성을 향상시켜 리튬 이차전지의 용량 특성 및 사이클 특성 개선 효과를 얻을 수 있다.

[43]

[44] **(2) 비수성 유기용매**

- [45] 또한, 비수성 유기용매에 대한 설명은 다음과 같다.
- [46] 상기 비수성 유기용매는 환형 카보네이트계 화합물, 선형 카보네이트계 화합물 또는 이들의 혼합 유기용매를 포함할 수 있다.
- [47] 상기 환형 카보네이트계 화합물은 고점도의 유기용매로서 유전율이 높아 비수 전해액 내의 리튬염을 잘 해리시킬 수 있다. 이러한 환형 카보네이트계 화합물은 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 하나를 포함할 수 있으며, 이 중에서도 에틸렌 카보네이트를 포함할 수 있다.
- [48] 또한, 상기 선형 카보네이트계 화합물은 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 하나를 사용할 수 있으며, 구체적으로 에틸메틸 카보네이트(EMC)를 포함할 수 있다.
- [49] 상기 비수성 유기용매는 환형 카보네이트계 화합물과 선형 카보네이트계 화합물을 혼합하여 사용하며, 이때 상기 환형 카보네이트계 화합물과 선형 카보네이트계 화합물은 1:9 내지 5:5, 구체적으로 2:8 내지 4:6 부피비로 혼합하여 사용할 수 있다. 상기 환형 카보네이트계 화합물과 선형 카보네이트계 화합물의 혼합비가 상기 범위를 만족하면, 높은 이온 전도율을 갖는 비수전해액을 제조할 수 있다.
- [50] 또한, 상기 비수성 유기용매는 필요에 따라, 상기 환형 카보네이트계 화합물 및/또는 선형 카보네이트계 화합물에 선형 에스테르계 화합물 및/또는 환형 에스테르계 화합물을 추가로 포함할 수도 있다.
- [51] 이러한 선형 에스테르계 화합물은 그 구체적인 예로 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, 프로필 아세테이트, 메틸 프로피오네이트, 에틸 프로피오네이트, 프로필 프로피오네이트 및 부틸 프로피오네이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나를 들 수 있다.
- [52] 또한, 상기 환형 에스테르계 화합물로는  $\gamma$ -부티로락톤,  $\gamma$ -발레로락톤,  $\gamma$ -카프로락톤,  $\sigma$ -발레로락톤 및  $\epsilon$ -카프로락톤으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나를 들 수 있다.
- [53] 또한, 상기 비수성 유기용매는 에테르계 화합물, 아미드계 화합물 및 니트릴계 화합물 중 적어도 하나를 추가로 포함할 수도 있다.
- [54] 상기 에테르계 화합물로는 디메틸에테르, 디에틸에테르, 디프로필 에테르, 메틸에틸에테르, 메틸프로필 에테르 및 에틸프로필 에테르로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물을 사용할 수 있다.
- [55] 상기 니트릴계 화합물을 아세토니트릴, 프로피오니트릴, 부티로니트릴,

발레로니트릴, 카프릴로니트릴, 헵탄니트릴, 싸이클로펜탄 카보니트릴, 싸이클로헥산 카보니트릴, 2-플루오로벤조니트릴, 4-플루오로벤조니트릴, 다이플루오로벤조니트릴, 트리플루오로벤조니트릴, 페닐아세토니트릴, 2-플루오로페닐아세토니트릴, 4-플루오로페닐아세토니트릴로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나를 들 수 있다.

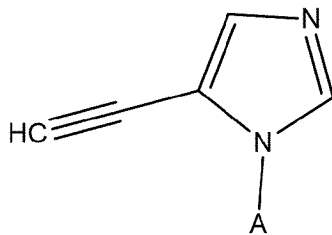
[56]

[57] (3) 전해액 첨가제

[58] 본 발명의 리튬 이차전지용 비수 전해액은 전해액 첨가제로 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함한다.

[59] [화학식 1]

[60]



[61] 상기 화학식 1에서,

[62] A는 탄소수 1 내지 5의 알킬기이다.

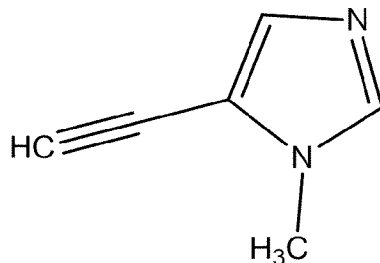
[63]

[64] 구체적으로, 상기 화학식 1에서, A는 탄소수 1 내지 4의 알킬기이고, 보다 구체적으로, 상기 화학식 1에서, A는 탄소수 1 내지 3의 알킬기일 수 있다.

[65] 바람직하게, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 하기 화학식 1a로 표시되는 화합물일 수 있다.

[66] [화학식 1a]

[67]



[68]

[69] 화학식 1로 표시되는 화합물은 분자 구조 내에 2 이상의 질소 원소를 포함하는 이미다졸기와 프로파질기를 함께 포함하는 화합물로서, 상기 2 개의 질소 원소가 루이스 염기로 작용하여 리튬염의 분해산물로 발생하는 루이스 산 물질과 결합력을 높일 수 있다. 그 결과, 고온에서 이차전지의 열화를 야기하는 부산물, 예컨대 리튬염의 열분해로 인하여 생성되는 분해산물을 용이하게 제거할 수 있다. 그뿐 아니라, 질소(N) 원자 기반의 물질은 전기화학적으로 환원 분해되면서 음극 표면에 질소(N) 원자 기반의 피막(SEI)을 형성할 수 있다.

이러한 질소(N) 원자 기반의 피막은 전지가 고온에 노출되었을 때 쉽게 분해되지 않고 유지되는 특성을 가진다. 따라서, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 음극 표면에서 SEI 막이 분해되지 않고 안정하게 유지될 수 있는 특성을 부여함으로써, SEI 분해에 의한 전이금속의 추가 음극 환원 반응을 제어할 수 있고, 고온 저장 시에 용출된 전이금속이 음극에 전착되는 것을 방지할 수 있다.

[70] 또한, 화학식 1로 표시되는 화합물은 분자 구조 내에 금속 이온 흡착 성능을 가지고 있는 것으로 알려진 삼중 결합을 갖는 프로파질기를 포함하고 있기 때문에, 충방전 시 양극으로부터 용출된 Fe, Co, Mn, Ni 등의 금속 이물, 또는 음극으로부터 용출된 Cu 등의 금속 이물, 또는 원재료나 제조 공정 시 혼입된 금속 이물과 용이하게 흡착할 수 있다. 그 결과 용출된 금속 이물이 음극에서 덴드라이트로 성장하는 것을 억제할 수 있으므로, 용출된 금속 이물에 의한 고온 저장 시 비정상적 전압 강하 현상을 개선할 수 있다. 또한, 충방전 과정에서 소정 전압에 이르면 상기 프로파질기가 음극 표면에서 환원되면서 안정한 이온전도성 피막을 형성하므로, 추가적인 전해액 분해 반응을 억제할 수 있고, 나아가 과충전시 또는 고온 저장 시에서도 음극으로부터 리튬 이온의 흡장 및 방출을 원활하게 하여 이차전지의 비정상적 전압 강하 현상을 개선할 수 있고, 사이클 수명 특성 및 고온 저장 성능을 향상시킬 수 있다.

[71] 이러한 화학식 1의 화합물을 첨가제로 포함하는 본 발명의 리튬 이차전지용 비수전해액이 경우, 양극 및 음극 표면에 더욱 견고한 부동태 피막을 형성할 수 있고, 이에 따라, 고온에서 부동태 피막의 열화를 방지하여, 고온 내구성이 향상된 리튬 이차전지를 구현할 수 있다.

[72]

[73] 한편, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 리튬 이차전지용 비수 전해액 전체 중량을 기준으로 0.5 중량% 내지 6.0 중량%로 포함될 수 있다.

[74] 상기 화학식 1로 표시되는 화합물의 함량이 상기 범위로 포함되면, 첨가제에 의한 부반응, 용량 저하 및 저항 증가 등의 단점을 최대한 억제하면서, 양극 표면에 견고한 피막을 형성하여 고온에서 양극 활물질의 전이금속 용출을 효과적으로 억제할 수 있고, 리튬염의 열분해산물을 효과적으로 제거하여, 우수한 고온 내구성을 가지는 리튬 이차전지를 구현할 수 있다.

[75] 즉, 상기 이차전지용 전해액 첨가제의 함량이 0.5 중량% 이상이면 전지 구동 시간 동안 HF 혹은 PF<sub>5</sub> 등의 리튬염의 열분해산물 제거 효과 및 양극 보호에 의한 전이금속 용출 억제 효과를 보다 안정적으로 유지할 수 있다. 또한, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물의 함량이 6.0 중량% 이하인 경우 최적의 함침성을 구현할 수 있도록 비수 전해액의 점도를 제어할 수 있고, 첨가제 분해로 인한 전지 저항 증가를 효과적으로 억제할 수 있으며, 전지 내 이온 전도도를 더욱 높여 고온 저장 시에 율 특성이나 저온 수명 특성 저하를 방지할 수 있다.

[76] 구체적으로, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 리튬 이차전지용 비수 전해액 전체 중량을 기준으로 0.5 중량% 내지 5.0 중량%, 구체적으로 0.5 중량% 내지 3.0

중량%, 바람직하게 0.5 중량% 내지 1.0 중량%로 포함될 수 있다.

[77]

[78] (4) 기타 첨가제

[79] 한편, 본 발명의 비수 전해액은 고출력의 환경에서 비수 전해액이 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 화학식 1로 표시되는 화합물 이외에 다른 기타 첨가제를 추가로 포함할 수 있다.

[80] 이러한 기타 첨가제의 예로는 환형 카보네이트계 화합물, 할로젠 치환된 카보네이트계 화합물, 설통계 화합물, 설페이트계 화합물, 포스페이트계 또는 포스파이트계 화합물, 보레이트계 화합물, 니트릴계 화합물, 벤젠계 화합물, 아민계 화합물, 실란계 화합물 및 리튬염계 화합물로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나를 들 수 있다.

[81] 상기 환형 카보네이트계 화합물은, 예를 들면, 비닐렌카보네이트(VC) 또는 비닐에틸렌 카보네이트 등일 수 있다.

[82] 상기 할로젠 치환된 카보네이트계 화합물은, 예를 들면, 플루오로에틸렌 카보네이트(FEC) 등일 수 있다.

[83] 상기 설통계 화합물은, 예를 들면, 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 하나의 화합물일 수 있다.

[84] 상기 설페이트계 화합물은, 예를 들면, 에틸렌 설페이트(Ethylene Sulfate; Esa), 트리메틸렌설페이트 (Trimethylene sulfate; TMS), 또는 메틸트리메틸렌설페이트 (Methyl trimethylene sulfate; MTMS) 등일 수 있다.

[85] 상기 포스페이트계 또는 포스파이트계 화합물은, 예를 들면, 리튬 디플루오로(비스옥살라토)포스페이트, 리튬 디플루오로포스페이트, 트리스(트리메틸실릴) 포스페이트, 트리스(트리메틸실릴) 포스파이트, 트리스(2,2,2-트리플루오로에틸)포스페이트 및 트리스(트리플루오로에틸) 포스파이트로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 화합물일 수 있다.

[86] 상기 보레이트계 화합물은 테트라페닐보레이트, 리튬 옥살릴디플루오로보레이트 (LiODFB) 또는 리튬 비스옥살레이트보레이트 (LiB(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, LiBOB)등을 들 수 있다.

[87] 상기 니트릴계 화합물은, 예를 들면, 숙시노니트릴, 아디포니트릴, 아세토니트릴, 프로피오니트릴, 부티로니트릴, 발레로니트릴, 카프릴로니트릴, 헵탄니트릴, 사이클로펜탄 카보니트릴, 사이클로헥산 카보니트릴, 2-플루오로벤조니트릴, 4-플루오로벤조니트릴, 디플루오로벤조니트릴, 트리플루오로벤조니트릴, 페닐아세토니트릴, 2-플루오로페닐아세토니트릴, 및 4-플루오로페닐아세토니트릴로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 화합물일 수 있다.

- [88] 상기 벤젠계 화합물은, 예를 들면, 플루오로벤젠 등일 수 있고, 상기 아민계 화합물은 트리에탄올아민 또는 에틸렌디아민 등일 수 있으며, 상기 실란계 화합물은 테트라비닐실란 등일 수 있다.
- [89] 상기 리튬염계 화합물은 상기 비수 전해액에 포함되는 리튬염과 상이한 화합물로서,  $\text{LiPO}_2\text{F}_2$ ,  $\text{LiBF}_4$  등을 들 수 있다.
- [90] 이러한 기타 첨가제 중, 비닐렌 카보네이트, 비닐에틸렌 카보네이트 또는 숙시노니트릴을 포함하는 경우에 이차전지의 초기 활성화 공정시 음극 표면에 보다 견고한 SEI 피막을 형성할 수 있다. 또한, 상기  $\text{LiBF}_4$ 를 포함하는 경우에는 고온 저장시 전해액의 분해로 인하여 생성될 수 있는 가스 발생을 억제하여, 이차전지의 고온 안정성을 향상시킬 수 있다.
- [91]
- [92] 상기 기타 첨가제는 2 종 이상의 화합물을 혼용하여 사용할 수 있으며, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물과 기타 첨가제의 전체 함량은 비수 전해액 전체 중량을 기준으로 50 중량% 이하, 구체적으로 0.05 내지 20 중량%, 구체적으로 0.05 내지 10 중량%로 포함될 수 있다. 상기 첨가제들의 전체 함량이 상기 범위를 만족하는 경우, 전지의 저온 출력 특성을 개선할 수 있고, 고온 저장 특성 및 고온 수명 특성을 더욱 효과적으로 개선할 수 있으며, 반응 후 잔류하는 첨가제들에 의한 전지의 부반응 발생을 방지할 수 있다.
- [93]
- [94] **리튬 이차전지**
- [95] 또한, 본 발명에서는 리튬 이차전지용 비수 전해액을 포함하는 리튬 이차전지를 제공한다.
- [96] 구체적으로, 상기 리튬 이차전지는 양극 활물질을 포함하는 양극; 음극 활물질을 포함하는 음극; 상기 양극 및 음극 사이에 개재되는 세퍼레이터; 및 리튬 이차전지용 비수 전해액을 포함하며, 상기 리튬 이차전지용 비수 전해액은 전술한 바와 같이 리튬염, 비수성 유기용매 및 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함할 수 있다.
- [97] 이러한 본 발명의 리튬 이차전지는 당 기술 분야에 알려진 통상적인 리튬 이차전지 제조 방법을 통해 제조할 수 있으며, 구체적으로 양극, 세퍼레이터 및 음극이 순차적으로 적층되어 있는 전극 조립체를 형성하여 전지 케이스에 수납한 다음, 전술한 비수 전해액을 투입하여 제조할 수 있다.
- [98] 구체적으로, 상기 양극, 음극 및 세퍼레이터는 후술하는 바와 같다.
- [99]
- [100] **(1) 양극**
- [101] 본 발명에 따른 양극은 양극 활물질을 포함하는 양극 활물질층을 포함할 수 있으며, 필요에 따라, 상기 양극 활물질층은 도전제 및/또는 바인더를 더 포함할 수 있다.
- [102] 상기 양극 활물질은 리튬의 가역적인 인터칼레이션 및 디인터칼레이션이

가능한 화합물로서, 니켈(Ni), 코발트(Co), 망간(Mn), 철(Fe) 및 알루미늄(Al) 중에서 선택되는 적어도 하나의 금속과 리튬을 포함하는 리튬 전이금속 산화물을 포함할 수 있으며, 구체적으로는 전지의 용량 특성 및 안전성이 높은 리튬-망간계 산화물, 인산철 리튬 (lithium iron phosphate) 및 리튬-니켈-망간-코발트계 산화물 중 적어도 하나를 포함할 수 있으며, 보다 구체적으로 인산철 리튬 (lithium iron phosphate) 및 리튬-니켈-망간-코발트계 산화물 중 적어도 하나를 포함할 수 있다.

- [103] 구체적으로, 상기 리튬-망간계 산화물은  $\text{LiMnO}_2$  또는  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 을 들 수 있고, 상기 인산철 리튬은  $\text{LiFePO}_4$ 를 예로 들 수 있다.
- [104] 또한, 상기 리튬-니켈-망간-코발트계 산화물은 하기 화학식 2로 표시되는 리튬 전이금속 산화물을 포함할 수 있다.
- [105] [화학식 2]
- [106]  $\text{Li}_a\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{M}^1_z\text{M}^2_w\text{O}_2$
- [107] 상기 화학식 2에서,
- [108]  $\text{M}^1$ 은 Mn, Al 또는 이들의 조합이고,
- [109]  $\text{M}^2$ 는 Al, Zr, W, Ti, Mg, Ca 및 Sr로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나이며,  $0 \leq a \leq 0.5$ ,  $0.55 < x < 1.0$ ,  $0 < y \leq 0.4$ ,  $0 < z \leq 0.4$ ,  $0 \leq w \leq 0.1$  임.
- [110] 상기 a는 리튬 니켈계 산화물 내의 리튬 몰비를 나타내는 것으로,  $0.8 \leq a \leq 1.2$ ,  $0.85 \leq a \leq 1.15$ , 또는  $0.9 \leq a \leq 1.2$ 일 수 있다. 리튬의 몰비가 상기 범위를 만족할 때, 리튬 니켈계 산화물의 결정 구조가 안정적으로 형성될 수 있다.
- [111] 상기 x은 리튬 니켈계 산화물 내 리튬을 제외한 전체 금속 중 니켈의 원자 분율을 나타내며,  $0.55 < x < 1.0$ , 구체적으로  $0.6 \leq x \leq 1.0$ , 더욱 구체적으로  $0.7 \leq x < 1.0$ , 바람직하게는  $0.8 \leq x \leq 0.99$ , 더욱 바람직하게는  $0.88 \leq x \leq 0.99$  일 수 있다. 니켈의 몰비가 상기 범위를 만족할 때, 높은 에너지 밀도를 나타내어 고용량 구현이 가능하다.
- [112] 상기 y은 리튬 니켈계 산화물 내의 리튬을 제외한 전체 금속 중 코발트의 원자 분율을 나타내며,  $0 < y \leq 0.4$ , 구체적으로  $0 < y \leq 0.3$ , 더욱 구체적으로는  $0.05 \leq y \leq 0.3$ , 바람직하게는  $0.01 \leq y \leq 0.12$  일 수 있다.
- [113] 상기 z은 리튬 니켈계 산화물 내의 리튬을 제외한 전체 금속 중  $\text{M}^1$  원소의 원자 분율을 나타내며,  $0 < z \leq 0.4$ , 바람직하게는  $0 < z \leq 0.3$ , 더 바람직하게는  $0.05 \leq z \leq 0.3$ , 바람직하게는  $0.01 \leq z \leq 0.12$ 일 수 있다.
- [114] 상기 w는 리튬 니켈계 산화물 내의 리튬을 제외한 전체 금속 중  $\text{M}^2$  원소의 원자 분율을 나타내며,  $0 < w \leq 0.1$ , 바람직하게는  $0 < w \leq 0.05$ , 더 바람직하게는  $0 < w \leq 0.02$ 이다.
- [115] 구체적으로, 상기 리튬-니켈-망간-코발트계 산화물은 Ni 함량이 0.55 atm% 이상인  $\text{Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$ ,  $\text{Li}(\text{Ni}_{0.7}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.1})\text{O}_2$ ,  $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1})\text{O}_2$ ,  $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05})\text{O}_2$ ,  $\text{Li}(\text{Ni}_{0.86}\text{Mn}_{0.07}\text{Co}_{0.05}\text{Al}_{0.02})\text{O}_2$  또는  $\text{Li}(\text{Ni}_{0.90}\text{Mn}_{0.05}\text{Co}_{0.05})\text{O}_2$  등의 리튬 복합 전이금속 산화물을 포함할 수 있으며, 특히 니켈 함유량이 70 atm% 이상인 리튬

전이금속 산화물을 포함하는 것이 바람직하다. 즉, 전이금속 중 니켈의 함량이 높아질수록 더 높은 용량을 구현할 수 있기 때문에, 니켈 함량이 70 atm% 이상인 것을 사용하는 것이 고용량 구현에 보다 유리하다. 이러한 리튬 복합금속 산화물은  $\text{Li}(\text{Ni}_{0.7}\text{Mn}_{0.15}\text{Co}_{0.15})\text{O}_2$  및  $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1})\text{O}_2$  로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나를 들 수 있다.

- [116] 한편, 본 발명의 양극 활물질은 이차전지 용도에 따라 상기 리튬-망간계 산화물, 인산철 리튬 및 리튬-니켈-망간-코발트계 산화물과 함께 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,  $\text{LiNi}_{1-Y1}\text{Co}_{Y1}\text{O}_2$  ( $0 < Y1 < 1$ ) 및 리튬-망간-코발트계 산화물(예를 들면,  $\text{LiCo}_{1-Y2}\text{Mn}_{Y2}\text{O}_2$  ( $0 < Y2 < 1$ ),  $\text{LiMn}_{2-Z1}\text{Co}_{Z1}\text{O}_4$  ( $0 < Z1 < 2$ ))로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 화합물을 추가로 포함할 수 있다.
- [117] 상기 양극 활물질은 양극 활물질층 중 고형분의 전체 중량을 기준으로 90 중량% 내지 99 중량%, 구체적으로 93 중량% 내지 98 중량%로 포함될 수 있다.
- [118] 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 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.
- [119] 상기 도전재는 통상적으로 양극 활물질층 중 고형분의 전체 중량을 기준으로 1 내지 30 중량%로 첨가된다.
- [120] 상기 바인더는 양극 활물질 입자들 간의 부착 및 양극 활물질과 집전체와의 접착력을 향상시키는 역할을 하는 성분으로서, 통상적으로 양극 활물질층 중 고형분의 전체 중량을 기준으로 1 내지 30 중량%로 첨가된다. 이러한 바인더의 예로는, 폴리비닐리덴 플루오라이드(polyvinylidene fluoride, PVDF) 또는 폴리테트라플루오로에틸렌(polytetrafluoroethylene, PTFE)을 포함하는 불소 수지계 바인더; 스티렌-부타디엔 고무(styrene butadiene rubber, SBR), 아크릴로니트릴-부타디엔 고무, 스티렌-이소프렌 고무를 포함하는 고무계 바인더; 카르복시메틸셀룰로오스(carboxyl methyl cellulose, CMC), 전분, 히드록시 프로필셀룰로오스, 재생 셀룰로오스를 포함하는 셀룰로오스계 바인더; 폴리비닐알코올을 포함하는 폴리알코올계 바인더; 폴리에틸렌, 폴리프로필렌을 포함하는 폴리 올레핀계 바인더; 폴리 이미드계 바인더; 폴리 에스테르계 바인더; 및 실란계 바인더 등을 들 수 있다.
- [121] 상기와 같은 본 발명의 양극은 당해 기술 분야에 알려져 있는 양극 제조 방법에

따라 제조될 수 있다. 예를 들면, 상기 양극은, 양극 활물질, 바인더 및/또는 도전제를 용매 중에 용해 또는 분산시켜 제조한 양극 슬러리를 양극 집전체 상에 도포한 후, 건조 및 압연하여 양극 활물질층을 형성하는 방법, 또는 상기 양극 활물질층을 별도의 지지체 상에 캐스팅한 다음, 지지체를 박리하여 얻은 필름을 양극 집전체 상에 라미네이션하는 방법 등을 통해 제조될 수 있다.

- [122] 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.
- [123] 상기 용매는 NMP(N-methyl-2-pyrrolidone) 등의 비수성 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 활물질 슬러리 중의 고형분 농도가 10 중량% 내지 70 중량%, 바람직하게 20 중량% 내지 60 중량%가 되도록 포함될 수 있다.
- [124]
- [125] **(2) 음극**
- [126] 다음으로, 음극에 대해 설명한다.
- [127] 본 발명에 따른 음극은 음극 활물질을 포함하는 음극 활물질층을 포함하며, 상기 음극 활물질층은, 필요에 따라, 도전제 및/또는 바인더를 더 포함할 수 있다.
- [128] 상기 음극 활물질로는 당 업계에서 사용되는 다양한 음극 활물질, 예를 들면, 탄소계 음극 활물질, 실리콘계 음극 활물질, 또는 이들의 혼합물 등이 사용될 수 있다.
- [129] 상기 탄소계 음극 활물질이라면 특별히 제한 없이 사용할 수 있으며, 그 대표적인 예로는 천연 흑연, 인조 흑연, 키시흑연 (Kish graphite)과 같은 그라파이트계 물질; 열분해 탄소 (pyrolytic carbon), 액정 피치계 탄소섬유 (mesophase pitch based carbon fiber), 탄소 미소구체 (meso-carbon microbeads), 액정피치 (Mesophase pitches) 및 석유와 석탄계 코크스 (petroleum or coal tar pitch derived cokes) 등의 고온 소성탄소, 연화탄소 (soft carbon), 경화탄소 (hard carbon) 등이 사용될 수 있다. 상기 탄소계 음극 활물질의 형상은 특별히 제한되지 않으며, 무정형, 판상, 인편상, 구형 또는 섬유형 등과 같은 다양한 형상의 물질들이 사용될 수 있다.
- [130] 바람직하게는 상기 탄소계 음극 활물질은 천연 흑연 및 인조 흑연 중 적어도 하나를 포함할 수 있다. 더 바람직하게는 상기 탄소계 음극 활물질은 천연 흑연 및 인조 흑연을 포함할 수 있다. 천연 흑연과 인조 흑연을 함께 사용할 경우, 집전체와의 접착력이 높아져 활물질 탈리를 억제할 수 있다.
- [131] 다른 구현예에 따르면, 상기 음극 활물질은 실리콘계 음극 활물질을 포함할 수 있으며, 상기 실리콘계 음극 활물질은, 예를 들면, 금속 실리콘(Si), 실리콘

산화물( $\text{SiO}_x$ , 여기서  $0 < x < 2$ ) 실리콘 탄화물( $\text{SiC}$ ) 및 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)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 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.

- [132] 실리콘계 음극 활물질은 탄소계 음극 활물질에 비해 높은 용량 특성을 나타내므로, 실리콘계 음극 활물질을 추가로 포함할 경우, 더 우수한 용량 특성을 얻을 수 있다. 다만, 실리콘계 음극 활물질을 함유한 음극의 경우, 흑연 음극에 비해 SEI 막 내에 O-리치(O-rich)한 성분을 더 많이 함유하고 있으며, O-리치한 성분들을 포함하는 SEI막은 전해질 내에 HF 또는  $\text{PF}_5$ 와 같은 루이스 산이 존재할 경우, 더 쉽게 분해되는 경향을 보인다. 따라서, 실리콘계 음극 활물질 함유 음극의 경우, 안정적인 SEI 막 유지를 위해 전해질 내 HF 및  $\text{PF}_5$ 와 같은 루이스 산의 생성을 억제하거나, 생성된 루이스 산을 제거(혹은 scavenging)할 필요가 있다. 본 발명에 따른 비수 전해질은 루이스 염기로 작용하는 화합물을 첨가제로 포함함으로써, 루이스 산의 생성의 억제하여 양극으로부터의 전이금속 용출을 억제하는 동시에, 실리콘계 음극 활물질 표면에 형성되는 SEI 손상을 효과적으로 방지할 수 있다.
- [133] 또 다른 구현예에 따르면, 본 발명에서 음극 활물질은 탄소계 음극 활물질 및 실리콘계 음극 활물질의 혼합물을 포함할 수 있다.
- [134] 상기 탄소계 음극 활물질 및 상기 실리콘계 음극 활물질의 구체적인 예는 상술한 바와 동일하다.
- [135] 상기 실리콘계 음극 활물질 및 탄소계 음극 활물질의 혼합 비율은 중량비율로 3:97 내지 99:1, 바람직하게 5:95 내지 30:70, 더 바람직하게는, 5:95 내지 15:85일 수 있다. 실리콘계 음극 활물질과 탄소계 음극 활물질의 혼합 비율이 상기 범위를 만족하는 경우, 용량 특성을 향상시키면서도 실리콘계 음극 활물질의 부피 팽창이 억제되어 우수한 사이클 성능을 확보할 수 있다.
- [136] 상기 음극 활물질은 음극 활물질층 중 고형분의 전체 중량을 기준으로 80 중량% 내지 99중량%로 포함될 수 있다. 음극 활물질의 함량이 상기 범위를 만족할 경우, 우수한 용량 특성 및 전기화학적 특성을 얻을 수 있다.
- [137] 상기 도전재는 음극 활물질의 도전성을 더욱 향상시키기 위한 성분으로서, 음극 활물질층 중 고형분의 전체 중량을 기준으로 1 내지 20 중량%로 첨가될 수 있다. 이러한 도전재는 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 천연 흑연이나 인조 흑연 등의 흑연; 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 퍼네이스 블랙, 램프 블랙, 서멀 블랙 등의 카본블랙; 탄소 섬유나 금속 섬유 등의 도전성 섬유; 불화 카본 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.

- [138] 상기 바인더는 도전제, 활물질 및 집전체 간의 결합에 조력하는 성분으로서, 통상적으로 음극 활물질층 중 고형분의 전체 중량을 기준으로 1 내지 30 중량%로 첨가된다. 이러한 바인더의 예로는, 폴리비닐리덴 플루오라이드(polyvinylidene fluoride, PVDF) 또는 폴리테트라플루오로에틸렌(polytetrafluoroethylene, PTFE)을 포함하는 불소수지계 바인더; 스티렌-부타디엔 고무(styrene butadiene rubber, SBR), 아크릴로니트릴-부타디엔 고무, 스티렌-이소프렌 고무를 포함하는 고무계 바인더; 카르복시메틸셀룰로오스(carboxyl methyl cellulose, CMC), 전분, 히드록시 프로필셀룰로오스, 재생 셀룰로오스를 포함하는 셀룰로오스계 바인더; 폴리비닐알코올을 포함하는 폴리알코올계 바인더; 폴리에틸렌, 폴리프로필렌을 포함하는 폴리 올레핀계 바인더; 폴리 이미드계 바인더; 폴리에스테르계 바인더; 및 실란계 바인더 등을 들 수 있다.

[139]

- [140] 상기 음극은 당해 기술 분야에 알려져 있는 음극 제조 방법에 따라 제조될 수 있다. 예를 들면, 상기 음극은 음극 집전체 상에 음극 활물질과, 선택적으로 바인더 및 도전제를 용매 중에 용해 또는 분산시켜 제조한 음극 활물질 슬러리를 도포하고 압연, 건조하여 음극 활물질층을 형성하는 방법 또는 상기 음극 활물질층을 별도의 지지체 상에 캐스팅한 다음, 지지체를 박리시켜 얻은 필름을 음극 집전체 상에 라미네이션함으로써 제조될 수 있다.

- [141] 상기 음극 집전체는 일반적으로 3 내지 500 $\mu\text{m}$ 의 두께를 가진다. 이러한 음극 집전체는, 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 높은 도전성을 가지는 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 구리, 스테인리스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 구리나 스테인리스 스틸의 표면에 카본, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면 처리한 것, 알루미늄-카드뮴 합금 등이 사용될 수 있다. 또한, 양극 집전체와 마찬가지로, 표면에 미세한 요철을 형성하여 음극 활물질의 결합력을 강화시킬 수도 있으며, 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태로 사용될 수 있다.

- [142] 상기 용매는 물 또는 NMP, 알코올 등의 비수성 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 활물질 슬러리 중의 고형분 농도가 50 중량% 내지 75 중량%, 바람직하게 50 중량% 내지 65 중량%가 되도록 포함될 수 있다.

[143]

- [144] (3) 세퍼레이터

- [145] 본 발명에 따른 리튬 이차전지는, 상기 양극 및 음극 사이에 세퍼레이터를 포함한다.

- [146] 상기 세퍼레이터는 음극과 양극을 분리하고 리튬 이온의 이동 통로를 제공하는 것으로, 통상 리튬 이차 전지에서 세퍼레이터로 사용되는 것이라면 특별한 제한 없이 사용가능하며, 특히 전해질의 이온 이동에 대하여 낮은 저항을 가져 전해질 함습 능력이 우수한 것이 바람직하다.
- [147] 구체적으로는 세퍼레이터로 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 필름 또는 이들의 2층 이상의 적층 구조체가 사용될 수 있다. 또 통상적인 다공성 부직포, 예를 들어 고용점의 유리 섬유, 폴리에틸렌테레프탈레이트 섬유 등으로 된 부직포가 사용될 수도 있다. 또, 내열성 또는 기계적 강도 확보를 위해 세라믹 성분 또는 고분자 물질이 포함된 코팅된 세퍼레이터가 사용될 수도 있으며, 선택적으로 단층 또는 다층 구조로 사용될 수 있다.
- [148]
- [149] 상기와 같은 본 발명에 따른 리튬 이차전지는 휴대전화, 노트북 컴퓨터, 디지털 카메라 등의 휴대용 기기, 및 하이브리드 전기자동차(hybrid electric vehicle, HEV) 등의 전기 자동차 분야 등에 유용하게 사용될 수 있다.
- [150] 이에 따라, 본 발명의 다른 일 구현예에 따르면, 상기 리튬 이차전지를 단위 셀로 포함하는 전지 모듈 및 이를 포함하는 전지팩이 제공된다.
- [151] 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.
- [152] 본 발명의 리튬 이차전지의 외형은 특별한 제한이 없으나, 캔을 사용한 원통형, 각형, 파우치(pouch)형 또는 코인(coin)형 등이 될 수 있다.
- [153] 본 발명에 따른 리튬 이차전지는 소형 디바이스의 전원으로 사용되는 전지셀에 사용될 수 있을 뿐만 아니라, 다수의 전지셀들을 포함하는 중대형 전지모듈에 단위전지로도 바람직하게 사용될 수 있다.
- [154]
- [155] 이하, 실시예를 통해 본 발명을 구체적으로 설명한다.
- [156] 이때, 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.
- [157]
- [158] 이하, 구체적인 실시예를 통해 본 발명을 구체적으로 설명한다.
- [159] 실시예
- [160] 실시예 1

[161] (비수 전해액 제조)

[162] 에틸렌 카보네이트(EC) 및 에틸 메틸 카보네이트(EMC)를 30:70 부피비로 혼합한 비수성 유기용매에  $\text{LiPF}_6$ 가 1.0M이 되도록 용해한 다음, 화학식 1a로 표시되는 화합물 0.5 중량% 및 비닐렌 카보네이트 (VC) 0.5 중량%를 첨가하여 비수 전해액을 제조하였다 (하기 표 1 참조).

[163]

[164] (이차전지 제조)

[165] 양극 활물질 ( $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1})\text{O}_2$ ; NMC811), 도전재인 카본 블랙 및 바인더인 폴리비닐리덴플루오라이드를 97.5:1:1.5 중량비로 용제인 N-메틸-2-피롤리돈 (NMP)에 첨가하여 양극 슬러리 (고형분 함량 50 중량%)를 제조하였다. 상기 양극 슬러리를 두께가  $15\mu\text{m}$ 인 양극 집전체 (Al 박막)에 도포 및 건조한 후, 롤 프레스(roll press)를 실시하여 양극을 제조하였다.

[166] 음극 활물질 (그래파이트:SiO=95:5 중량비), 바인더(SBR-CMC) 및 도전재(카본 블랙)를 95:3.5:1.5 중량비로 용매인 물에 첨가하여 음극 슬러리(고형분 함량: 60 중량%)를 제조하였다. 상기 음극 슬러리를  $6\mu\text{m}$  두께의 음극 집전체인 구리(Cu) 박막에 도포 및 건조한 후, 롤 프레스를 실시하여 음극을 제조하였다.

[167] 상기 양극, 무기물 입자( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )가 도포된 폴리올레핀계 다공성 세퍼레이터 및 음극을 순차적으로 적층하여 전극조립체를 제조하였다.

[168] 전지 케이스 내에 상기 조립된 전극조립체를 수납한 다음, 제조된 비수 전해액 6 mL을 주액하여 스택 셀 (용량: 2 Ah)을 제조하였다.

[169]

[170] 실시예 2.

[171] 비수성 유기용매에  $\text{LiPF}_6$ 가 1.0M이 되도록 용해한 다음, 화학식 1a로 표시되는 화합물 1.0 중량% 및 비닐렌 카보네이트 0.5 중량%를 첨가하여 비수 전해액을 제조한 점을 제외하고는 상기 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로 리튬 이차전지를 제조하였다(하기 표 1 참조).

[172]

[173] 실시예 3.

[174] 비수성 유기용매에  $\text{LiPF}_6$ 가 1.0M이 되도록 용해한 다음, 화학식 1a로 표시되는 화합물 3.0 중량% 및 비닐렌 카보네이트 0.5 중량%를 첨가하여 비수 전해액을 제조한 점을 제외하고는 상기 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로 리튬 이차전지를 제조하였다(하기 표 1 참조).

[175]

[176] 실시예 4.

[177] 비수성 유기용매에  $\text{LiPF}_6$ 가 1.0M이 되도록 용해한 다음, 화학식 1a로 표시되는 화합물 5.0 중량% 및 비닐렌 카보네이트 0.5 중량%를 첨가하여 비수 전해액을 제조한 점을 제외하고는 상기 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로 리튬 이차전지를 제조하였다(하기 표 1 참조).

[178]

[179] 실시예 5.

[180] 비수성 유기용매에  $\text{LiPF}_6$ 가 1.0M이 되도록 용해한 다음, 화학식 1a로 표시되는 화합물 6.0 중량% 및 비닐렌 카보네이트 0.5 중량%를 첨가하여 비수 전해액을 제조한 점을 제외하고는 상기 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로 리튬 이차전지를 제조하였다(하기 표 1 참조).

[181]

[182] 비교예 1.

[183] 비수성 유기용매에  $\text{LiPF}_6$ 가 1.0M이 되도록 용해한 다음, 첨가제로 비닐렌 카보네이트 3.0 중량% 만을 첨가하여 비수 전해액을 제조한 점을 제외하고는 상기 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로 리튬 이차전지를 제조하였다(하기 표 1 참조).

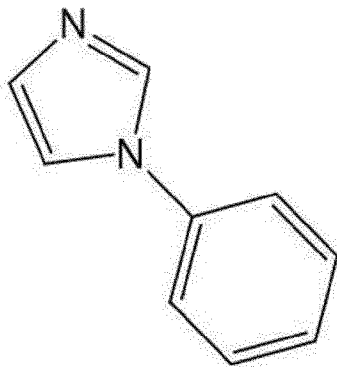
[184]

[185] 비교예 2.

[186] 비수성 유기용매에  $\text{LiPF}_6$ 가 1.0M이 되도록 용해한 다음, 하기 화학식 3으로 표시되는 화합물 3.0 중량% 및 비닐렌 카보네이트 0.5 중량%를 첨가하여 비수 전해액을 제조한 점을 제외하고는 상기 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로 리튬 이차전지를 제조하였다(하기 표 1 참조).

[187] [화학식 3]

[188]



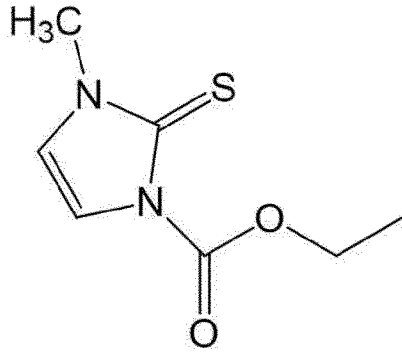
[189]

[190] 비교예 3.

[191] 비수성 유기용매에  $\text{LiPF}_6$ 가 1.0M이 되도록 용해한 다음, 하기 화학식 4로 표시되는 화합물 3.0 중량% 및 비닐렌 카보네이트 0.5 중량%를 첨가하여 비수 전해액을 제조한 점을 제외하고는 상기 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로 리튬 이차전지를 제조하였다(하기 표 1 참조).

[192] [화학식 4]

[193]



[194]

[195] [표1]

	첨가제		기타 첨가제	
	화학식	첨가량 (중량%)	종류	첨가량 (중량%)
실시예 1	1a	0.5	VC	0.5
실시예 2	1a	1.0	VC	0.5
실시예 3	1a	3.0	VC	0.5
실시예 4	1a	5.0	VC	0.5
실시예 5	1a	6.0	VC	0.5
비교예 1	-	-	VC	3.0
비교예 2	3	3.0	VC	0.5
비교예 3	4	3.0	VC	0.5

[196]

[197] 상기 표 1에서,

[198] VC는 비닐렌 카보네이트를 약칭한다.

[199]

[200] 실험예[201] **실험예 1: 초기 저항 평가**

[202] 상기 실시예 1 내지 5에서 제조된 리튬 이차전지와 비교예 1 내지 3에서 제조된 리튬 이차전지를 각각 상온(25°C)에서 0.33C rate로 정전류/정전압 조건으로 4.2V까지 충전한 다음, DOD (depth of discharge) 50%까지 방전하여 SOC 50%를 맞춰준 후, 2.5C rate 조건으로 10초간 방전하고, PNE-0506 충방전기(제조사: PNE solution)를 사용하여 초기 저항을 측정하였다. 그 결과를 하기 표 2에 기재하였다.

[203] [표2]

	초기 저항 (mohm)
실시예 1	5.23
실시예 2	5.31
실시예 3	5.65
실시예 4	5.89
실시예 5	7.54
비교예 1	8.56
비교예 2	10.35
비교예 3	11.98

[204]

[205] 상기 표 2를 참고하면, 본 발명의 실시예 1 내지 5의 이차전지의 초기 저항은 약 7.54 mohm 이하인 것을 알 수 있다.

[206] 한편, 본 발명의 전해액 첨가제를 포함하지 않은 비교예 1의 이차전지와, 화학식 3으로 표시되는 화합물을 포함하는 비교예 2 및 화학식 4로 표시되는 화합물을 포함하는 비교예 3의 이차전지의 경우, 실시예 1 내지 5의 이차전지에 비해 초기 저항이 모두 증가한 것을 알 수 있다.

[207]

[208] **실험예 2: 고온 (45 °c)에서의 용량 유지율 및 저항 증가율 평가**

[209] 실시예 1 내지 5에서 제조된 리튬 이차전지와 비교예 1 내지 3에서 제조된 리튬 이차전지를 각각 45°C에서 0.33C rate로 정전류/정전압 조건하에서 4.2V까지 충전한 다음, 0.33C rate로 정전류 조건하에서 3V까지 방전하는 것을 1 사이클로 하여 200 사이클 충방전을 실시한 후 용량 유지율(%) 및 저항 증가율(%)을 측정하였다. 용량 유지율(%)은 하기 [식 1]에 따라 계산하였으며, 저항 증가율(%)은 하기 [식 2]에 따라 계산하였다. 측정 결과는 하기 표 3에 기재하였다.

[210] [식 1]

[211] 용량 유지율(%) = (200 사이클 후 방전 용량 / 1 사이클 후 방전용량) × 100

[212] [식 2]

[213] 저항 증가율(%) = {(200 사이클 후 저항 - 1 사이클 후 저항) / 1 사이클 후 저항} × 100

[214]

[215] [표3]

	200 사이클 후 용량 유지율 (%)	200 사이클 후 저항 증가율 (%)
실시예 1	92.40	5.34
실시예 2	92.82	5.22
실시예 3	93.55	4.54
실시예 4	93.61	4.11
실시예 5	93.82	4.07
비교예 1	81.20	17.90
비교예 2	83.24	15.65
비교예 3	83.18	14.98

[216]

[217] 상기 표 3을 살펴보면, 본 발명의 실시예 1 내지 5의 이차전지의 200 사이클 후 용량 유지율(%)은 약 92.40 % 이상이고, 저항 증가율(%)은 약 5.34 % 이하인 것을 알 수 있다. 즉, 첨가제 함량이 증가할수록 용량 유지율은 향상되고, 저항 증가율은 감소한 것을 알 수 있다. 이러한 현상은 첨가제 함량이 증가함에 따라 초기에 소모되고 남은 첨가제 잔량이 많아지고, 이는 사이클이 진행됨에 따라 붕괴되는 SEI를 다시 생성하는데 사용되어 추가적인 분해 반응을 억제할 수 있으므로, 그로 인해, 용량 유지율은 향상되고, 저항 증가율을 억제하는 것으로 보인다.

[218] 다만, 실험예 1의 표 2에 나타낸 바와 같이, 첨가제가 다소 많이 포함된 실시예 5의 이차전지의 경우, 초기에 피막 저항이 커지면서 초기 저항이 높은 단점이 있다. 따라서, 이차전지 초기 저항 결과를 고려하여, 첨가제 함량 범위에 대한 적절한 조절이 필요한 것으로 보인다.

[219] 한편, 본 발명의 전해액 첨가제를 포함하지 않은 비교예 1의 이차전지와, 화학식 3으로 표시되는 화합물을 포함하는 비교예 2 및 화학식 4로 표시되는 화합물을 포함하는 비교예 3의 이차전지의 경우, 실시예 1 내지 5의 이차전지에 비해 200 사이클 후 용량 유지율(%) 및 저항 증가율(%)이 모두 열화된 것을 알 수 있다.

[220]

[221] 실험예 3. 고온 저장 후 부피 증가율 평가

[222] 실시예 1 내지 5에서 제조된 리튬 이차전지와 비교예 1 내지 3에서 제조된 리튬 이차전지를 각각 상온(25°C)에서 0.33C rate로 정전류/정전압 조건으로 4.2V까지 충전한 다음, DOD (depth of discharge) 50%까지 방전하여 SOC 50%를 맞춰준 후, 2.5C rate 조건으로 10초간 방전한 다음, 초기 두께를 측정하였다.

[223] 그런 다음, 60°C에서 2주간 저장한 후에 각각의 리튬 이차전지에 대한 고온 저장 후 두께를 측정하고, 그 결과를 하기 표 4에 기재하였다.

[224] [표4]

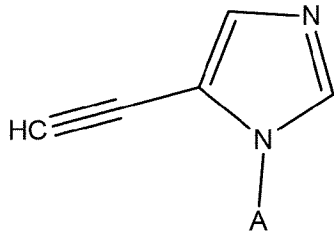
	부피 증가율(%)
실시예 1	10.47
실시예 2	9.57
실시예 3	8.54
실시예 4	7.21
실시예 5	7.02
비교예 1	23.20
비교예 2	21.46
비교예 3	20.23

[225]

[226] 상기 표 4를 살펴보면, 본 발명의 실시예 1 내지 5의 이차전지의 경우, 비교예 1 내지 3의 이차전지에 비해 고온 저장 후의 부피 증가율(%)이 개선된 것을 알 수 있다.

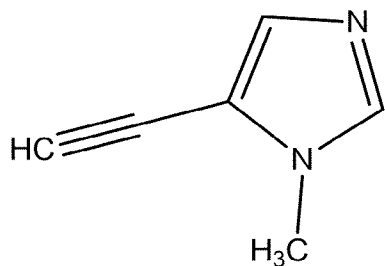
## 청구범위

- [청구항 1] 양극 활물질을 포함하는 양극;  
음극 활물질을 포함하는 음극;  
상기 음극 및 양극 사이에 개재되는 세퍼레이터; 및  
리튬 이차전지용 비수 전해액을 포함하며,  
상기 리튬 이차전지용 비수 전해액은 리튬염; 비수성 유기용매; 및 하기  
화학식 1로 표시되는 화합물;을 포함하는 것인 리튬 이차전지:  
[화학식 1]



상기 화학식 1에서,  
A는 탄소수 1 내지 5의 알킬기이다.

- [청구항 2] 청구항 1에 있어서,  
상기 화학식 1에서, A는 탄소수 1 내지 4의 알킬기인 것인 리튬 이차전지.  
[청구항 3] 청구항 2에 있어서,  
상기 화학식 1에서, A는 탄소수 1 내지 3의 알킬기인 것인 리튬 이차전지.  
[청구항 4] 청구항 1에 있어서,  
상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 하기 화학식 1a로 표시되는 화합물인  
것인 리튬 이차전지:  
[화학식 1a]



- [청구항 5] 청구항 1에 있어서,  
상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 리튬 이차전지용 비수 전해액 전체  
중량을 기준으로 0.5 중량% 내지 6.0 중량%로 포함되는 것인 리튬  
이차전지.  
[청구항 6] 청구항 5에 있어서,  
상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 리튬 이차전지용 비수 전해액 전체  
중량을 기준으로 0.5 중량% 내지 5.0 중량%로 포함되는 것인 리튬

- 이차전지.
- [청구항 7] 청구항 1에 있어서,  
상기 리튬염은  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ ,  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ,  $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ ,  $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$  및  $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)_2$ 으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나인 것인 리튬 이차전지.
- [청구항 8] 청구항 1에 있어서,  
상기 비수성 유기용매는 환형 카보네이트계 화합물, 선형 카보네이트계 화합물 또는 이들의 혼합 용매를 포함하는 것인 리튬 이차전지.
- [청구항 9] 청구항 8에 있어서,  
상기 환형 카보네이트계 화합물은 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 하나를 포함하는 것인 리튬 이차전지.
- [청구항 10] 청구항 8에 있어서,  
상기 선형 카보네이트계 화합물은 디메틸 카보네이트(dimethyl carbonate, DMC), 디에틸 카보네이트(diethyl carbonate, DEC), 디프로필 카보네이트, 에틸메틸 카보네이트(EMC), 메틸프로필 카보네이트 및 에틸프로필 카보네이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나를 포함하는 것인 리튬 이차전지.
- [청구항 11] 청구항 1에 있어서,  
상기 비수성 유기용매는 환형 카보네이트계 화합물 및 선형 카보네이트계 화합물을 포함하는 것인 리튬 이차전지.
- [청구항 12] 청구항 1에 있어서,  
상기 환형 카보네이트계 화합물과 선형 카보네이트계 화합물은 1:9 내지 5:5 부피비로 포함되는 것인 리튬 이차전지.
- [청구항 13] 청구항 1에 있어서,  
상기 리튬 이차전지용 비수 전해액은 할로젠으로 치환 또는 비치환된 카보네이트계 화합물, 설통계 화합물, 설페이트계 화합물, 포스페이트계 또는 포스파이트계 화합물, 보레이트계 화합물, 니트릴계 화합물, 아민계 화합물, 실란계 화합물 및 리튬염계 화합물로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 기타 첨가제를 추가로 포함하는 것인 리튬 이차전지.
- [청구항 14] 청구항 1에 있어서,  
상기 양극 활물질은 니켈(Ni), 코발트(Co), 망간(Mn), 철(Fe) 및 알루미늄(Al)으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 금속과 리튬을 포함하는 것인 리튬 이차전지.
- [청구항 15] 청구항 1에 있어서,

상기 음극 활물질은 탄소계 음극 활물질 및 실리콘계 음극 활물질 중 적어도 하나를 포함하는 것인 리튬 이차전지.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2022/013567

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
<b>H01M 10/0567(2010.01)i; H01M 10/052(2010.01)i; H01M 4/525(2010.01)i; H01M 4/505(2010.01)i; H01M 4/36(2006.01)i; H01M 4/587(2010.01)i; H01M 4/48(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); H01M 10/052(2010.01); H01M 10/0569(2010.01); H01M 10/42(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: 비수 전해액(non-aqueous electrolyte), 첨가제(additive), 리튬 이차전지(lithium secondary battery), 이미다졸(imidazole), 프로파질기(propargyl group), 5-에틸닐-1-메틸-1H-이미다졸(5-ethynyl-1-methyl-1H-imidazole)		
<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	KR 10-2019-0008100 A (LG CHEM, LTD.) 23 January 2019 (2019-01-23) See claims 1, 3 and 7-11; paragraphs [0135]-[0137], [0208], [0211], [0213], [0215]-[0217], [0222], [0226], [0233], [0234] and [0246]-[0248]; and example 1.	1-15
X	KR 10-2020-0092889 A (LG CHEM, LTD.) 04 August 2020 (2020-08-04) See claims 1 and 3 (chemical formula 1h, the compounds); and paragraphs [0189] and [0191]-[0194].	1-15
X	KR 10-2020-0105227 A (LG CHEM, LTD.) 07 September 2020 (2020-09-07) See claims 1, 2, 3 (chemical formula 1A-1, the compounds), 5, 6, 9 and 10; paragraphs [0063], [0086]-[0090], [0098], [0099], [0113]-[0116], [0121], [0126] and [0133]; and example 1.	1-15
A	KR 10-2179846 B1 (ENCHEM CO., LTD.) 17 November 2020 (2020-11-17) See entire document.	1-15
<input checked="" 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>08 December 2022</b>		Date of mailing of the international search report <b>09 December 2022</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

International application No.

**PCT/KR2022/013567**

<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KR 10-2103898 B1 (LG CHEM, LTD.) 24 April 2020 (2020-04-24) See entire document.	1-15
<hr/>		

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

International application No.

**PCT/KR2022/013567**

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
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
				KR	10-2270869	B1	01 July 2021
				PL	3518334	T3	23 August 2021
				US	11081729	B2	03 August 2021
				US	2020-0044287	A1	06 February 2020
				WO	2019-013501	A1	17 January 2019
KR	10-2020-0092889	A	04 August 2020	CN	113728484	A	30 November 2021
				EP	3902051	A1	27 October 2021
				JP	2022-517684	A	09 March 2022
				US	2022-0115701	A1	14 April 2022
				WO	2020-153791	A1	30 July 2020
KR	10-2020-0105227	A	07 September 2020	CN	113678298	A	19 November 2021
				EP	3913719	A1	24 November 2021
				JP	2022-521585	A	11 April 2022
				KR	10-2447200	B1	26 September 2022
				US	2022-0140391	A1	05 May 2022
				WO	2020-175907	A1	03 September 2020
KR	10-2179846	B1	17 November 2020	None			
KR	10-2103898	B1	24 April 2020	CN	108886168	A	23 November 2018
				CN	108886168	B	18 May 2021
				EP	3419099	A1	26 December 2018
				JP	2019-520687	A	18 July 2019
				JP	6739823	B2	12 August 2020
				KR	10-2018-0086601	A	01 August 2018
				US	10923768	B2	16 February 2021
				US	2019-0334207	A1	31 October 2019
				WO	2018-135822	A1	26 July 2018

<b>A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))</b> <b>H01M 10/0567(2010.01)i; H01M 10/052(2010.01)i; H01M 4/525(2010.01)i; H01M 4/505(2010.01)i; H01M 4/36(2006.01)i; H01M 4/587(2010.01)i; H01M 4/48(2010.01)i</b>		
<b>B. 조사된 분야</b> 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) H01M 10/0567(2010.01); H01M 10/052(2010.01); H01M 10/0569(2010.01); H01M 10/42(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: 비수 전해액(non-aqueous electrolyte), 첨가제 (additive), 리튬 이차전지(lithium secondary battery), 이미다졸(imidazole), 프로파질기(propargyl group), 5-에티닐-1-메틸-1H-이미다졸(5-ethynyl-1-methyl-1H-imidazole)		
<b>C. 관련 문헌</b>		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-2019-0008100 A (주식회사 엔지화학) 2019.01.23 청구항 1, 3, 7-11; 단락 [0135]-[0137], [0208], [0211], [0213], [0215]-[0217], [0222], [0226], [0233], [0234], [0246]-[0248]; 실시예 1	1-15
X	KR 10-2020-0092889 A (주식회사 엔지화학) 2020.08.04 청구항 1, 3(화학식 1h의 화합물); 단락 [0189], [0191]-[0194]	1-15
X	KR 10-2020-0105227 A (주식회사 엔지화학) 2020.09.07 청구항 1, 2, 3(화학식 1A-1의 화합물), 5, 6, 9, 10; 단락 [0063], [0086]-[0090], [0098], [0099], [0113]-[0116], [0121], [0126], [0133]; 실시예 1	1-15
A	KR 10-2179846 B1 (주식회사 엔켄) 2020.11.17 전문	1-15
A	KR 10-2103898 B1 (주식회사 엔지화학) 2020.04.24 전문	1-15
<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	
2022년12월08일 (08.12.2022)	2022년12월09일 (09.12.2022)	
ISA/KR의 명칭 및 우편주소	심사관	
대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사)	허주형	
팩스 번호 +82-42-481-8578	전화번호 +82-42-481-5373	

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
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
		KR 10-2270869 B1	2021/07/01
		PL 3518334 T3	2021/08/23
		US 11081729 B2	2021/08/03
		US 2020-0044287 A1	2020/02/06
		WO 2019-013501 A1	2019/01/17
KR 10-2020-0092889 A	2020/08/04	CN 113728484 A	2021/11/30
		EP 3902051 A1	2021/10/27
		JP 2022-517684 A	2022/03/09
		US 2022-0115701 A1	2022/04/14
		WO 2020-153791 A1	2020/07/30
KR 10-2020-0105227 A	2020/09/07	CN 113678298 A	2021/11/19
		EP 3913719 A1	2021/11/24
		JP 2022-521585 A	2022/04/11
		KR 10-2447200 B1	2022/09/26
		US 2022-0140391 A1	2022/05/05
		WO 2020-175907 A1	2020/09/03
KR 10-2179846 B1	2020/11/17	없음	
KR 10-2103898 B1	2020/04/24	CN 108886168 A	2018/11/23
		CN 108886168 B	2021/05/18
		EP 3419099 A1	2018/12/26
		JP 2019-520687 A	2019/07/18
		JP 6739823 B2	2020/08/12
		KR 10-2018-0086601 A	2018/08/01
		US 10923768 B2	2021/02/16
		US 2019-0334207 A1	2019/10/31
		WO 2018-135822 A1	2018/07/26