

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2022년 4월 21일 (21.04.2022) WIPO | PCT

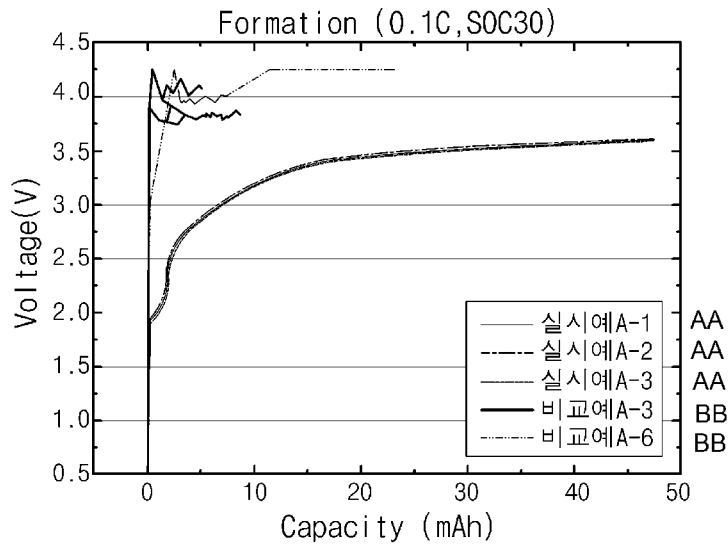


(10) 국제공개번호
WO 2022/080854 A1

- (51) 국제특허분류: H01M 10/0569 (2010.01) H01M 10/0568 (2010.01) LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 김제영 (KIM, Je Young); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 김석구 (KIM, Seok Koo); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR).
H01M 10/0567 (2010.01) H01M 10/052 (2010.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2021/014107
- (22) 국제출원일: 2021년 10월 13일 (13.10.2021)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보: 10-2020-0132055 2020년 10월 13일 (13.10.2020)KR
- (71) 출원인: 주식회사 엘지에너지솔루션 (LG ENERGY SOLUTION, LTD.) [KR/KR]; 07335 서울시 영등포구 여의대로 108, 타워1, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 이정범 (LEE, Jeong Beom); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 김예은 (KIM, Ye Eun); 34122 대전시 유성구 문지로 188
- (74) 대리인: 특허법인 태평양 (BAE, KIM & LEE IP); 04521 서울시 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, 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,

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

(54) 발명의 명칭: 리튬 이차 전지용 비수 전해질 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지

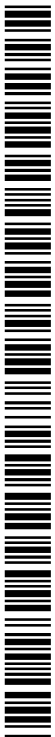


AA ... Example
BB ... Comparative example

(57) Abstract: The present invention relates to a non-aqueous electrolyte for a lithium secondary battery, comprising: a compound represented by chemical formula 1; an organic solvent containing a nitrile-based solvent in an amount of 90 vol% to 100 vol%; and a lithium salt, wherein the content of the compound represented by chemical formula 1 is 2 wt% to 50 wt% based on the total weight of the non-aqueous electrolyte, and to a lithium secondary battery comprising the non-aqueous electrolyte.

(57) 요약서: 본 발명은 화학식 1로 표시되는 화합물; 니트릴계 용매를 90vol% 내지 100vol%의 함량으로 포함하는 유기용매; 및 리튬염을 포함하며, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물의 함량이 비수 전해질 총 중량을 기준으로 2 중량% 내지 50 중량% 인 리튬 이차 전지용 비수 전해질과, 상기 비수 전해질을 포함하는 리튬 이차 전지에 관한 것이다.

[다음 쪽 계속]



WO 2022/080854 A1

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 역
내 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), 유
럽 (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))

명세서

발명의 명칭: 리튬 이차 전지용 비수 전해질 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지

기술분야

- [1] 본 출원은 2020년 10월 13일 한국 특허청에 제출된 한국 특허 출원 제10-2020-0132055호의 출원일 이익을 주장하며, 그 내용 전부는 본 명세서에 포함된다.
- [2] 본 발명은 리튬 이차 전지용 비수 전해질 및 이를 포함하는 리튬 이차전지에 관한 것이다.

배경기술

- [3] 리튬 이차 전지는 일반적으로 리튬을 함유하고 있는 전이금속 산화물로 이루어진 양극 활물질을 포함하는 양극과, 리튬 이온을 저장할 수 있는 음극 활물질을 포함하는 음극 사이에 분리막을 구비하여 전극 조립체를 형성하고, 상기 전극 조립체를 전지 케이스에 삽입한 후, 리튬 이온을 전달하는 매개체가 되는 비수 전해질을 주입한 다음 밀봉하는 방법으로 제조된다.
- [4] 이러한 리튬 이차 전지는 휴대 전화나 노트북 등과 같은 휴대용 전자 기기뿐 아니라, 전기 자동차 등에 사용되고 있으며, 그 수요가 급격하게 증가하고 있다. 리튬 이차 전지의 수요가 증가하고 적용 대상이 다양해짐에 따라, 리튬 이차 전지에 요구되는 성능 수준도 점차 높아지고 있다. 예를 들면, 전기 자동차에 사용되는 리튬 이차 전지는 출력 특성의 향상이 요구된다.
- [5] 전지의 출력 특성이란 주어진 전압에서 얼마나 큰 전류를 흘려줄 수 있는가에 대한 척도로서, 일반적으로 전류가 증가할 때 전지로부터 얻을 수 있는 출력은 초기에는 증가하다가 최고 값에 도달한 후 감소하는 경향을 보인다. 이는 분극 현상과 관련된 것으로서 전류가 특정 값 이상으로 증가하면 전지 전압이 감소하기 때문이며, 주어진 전압 범위에서 얻을 수 있는 용량도 감소하게 된다. 이러한 분극 현상은 리튬 이온의 확산 속도 및 전지 내부 저항과 관련되어 있기 때문에 전지의 출력 특성을 향상시키기 위해서는 리튬 이온의 확산 속도 및 전기 전도도 특성을 향상시키는 것이 필요하다.
- [6] 전지의 출력 특성을 향상시키기 위한 하나의 방법으로서, 고농도의 리튬염을 포함하는 전해질을 사용하여 리튬 이온 수율(Li⁺ transference number) 및 리튬 이온의 해리도를 상승시켜 전지의 출력 특성을 향상시키는 방안이 있으나, 이 경우 전해질의 전극 친화도, 분리막 친화도가 저하되며 점도 및 표면장력이 증가하는 문제점이 있다.
- [7] 따라서, 고농도의 리튬염을 적용하면서도 상기의 문제점을 개선할 수 있는 리튬 이차 전지의 개발이 필요한 실정이다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [8] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위한 것으로, 리튬 이차 전지용 비수 전해질 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지를 제공하고자 한다.

과제 해결 수단

- [9] 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물; 니트릴계 용매를 90vol% 내지 100vol%의 함량으로 포함하는 유기용매; 및 리튬염을 포함하며,
- [10] 상기 화학식 1로 표시되는 화합물의 함량은 비수 전해질 총 중량을 기준으로 2 중량% 내지 50 중량%인 리튬 이차 전지용 비수 전해질을 제공한다.
- [11] [화학식 1]
- [12] $R1-O-CH_2-R2$
- [13] 상기 화학식 1에서,
- [14] R1 및 R2는 하나 이상의 불소로 치환된 탄소수 1 내지 8의 알킬기이다.
- [15] 또한, 본 발명은 양극 활물질을 포함하는 양극; 음극 활물질을 포함하는 음극; 상기 양극 및 음극 사이에 개재되는 분리막; 및 상기 리튬 이차 전지용 비수 전해질을 포함하는 리튬 이차 전지를 제공한다.

발명의 효과

- [16] 본 발명에 따른 리튬 이온 전지용 비수 전해질은 고농도의 리튬염 사용에 따른 성능 저하 문제를 개선하여 출력 특성을 향상시킬 수 있다.
- [17] 또한, 상기 비수 전해질은 전극 및 분리막 함침성이 우수하며 난연 성능이 우수하므로 이를 포함하는 리튬 이차 전지는 활성화 공정 시간이 단축되고 안정성이 향상되는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

- [18] 도 1은 실시예 5에서 제조된 비수 전해질의 발화 평가 사진을 나타낸 것이다.
- [19] 도 2는 실시예 B-3에서 제조된 리튬 이차 전지에 대한 열 안전성 평가 결과를 나타낸 것이다.
- [20] 도 3은 실시예 B-5에서 제조된 리튬 이차 전지에 대한 열 안전성 평가 결과를 나타낸 것이다.
- [21] 도 4는 비교예 B-5에서 제조된 리튬 이차 전지에 대한 열 안전성 평가 결과를 나타낸 것이다.
- [22] 도 5는 실시예 A-1 내지 A-3, 비교예 A-3 및 비교예 A-6에서 제조된 리튬 이차 전지의 포메이션 공정 시 전압-용량 곡선을 나타낸 것이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

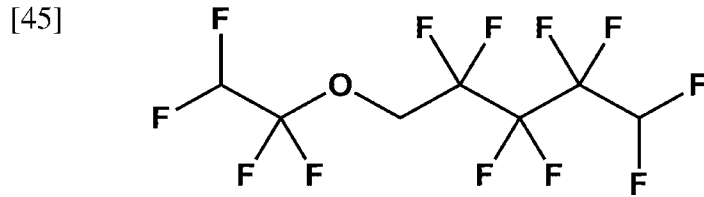
- [23] 이하, 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.
- [24]
- [25] 최근, 리튬 이차 전지의 성능 및 안전성 향상을 위해 리튬염의 농도를 증가시키거나 용매를 변경한 전해질이 개발되고 있다. 그러나 이러한 전해질의 경우, 일반적으로 사용되는 카보네이트계 용매를 사용한 전해질에 비해 점도 및

표면장력이 높아지는 단점이 있다.

- [26] 전해질의 점도 및 표면장력이 높아지면 당 업계에서 널리 사용되는 폴리올레핀계 분리막 및 PVdF 바인더를 포함하는 전극의 함침성이 저하되어 전지 제조과정에서 활성화 공정 시간이 증가하고 고온 에이징(aging) 단계가 추가됨에 따라 공정 비용이 상승하는 문제로 이어진다.
- [27] 이에 본 발명자들은 안전성이 크게 향상된 니트릴계 전해질에 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함시켜 전해질 내 리튬염의 해리 구조를 변경하지 않으면서도 전해질의 점도를 낮춰 전해질의 이온전도도를 향상시켰을 뿐만 아니라, 전해질의 표면장력을 낮춰 전극과 분리막의 함침성이 크게 향상되도록 하였다. 또한 니트릴계 용매를 도입함으로써 기존 카보네이트계 용매 대비 셀의 안전성을 높이는 효과가 있음을 확인하였다.
- [28]
- [29] 비수 전해질
- [30] 본 발명의 리튬 이차 전지용 비수 전해질은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물; 니트릴계 용매를 90vol% 내지 100vol%의 함량으로 포함하는 유기용매; 및 리튬염을 포함하며,
- [31] 상기 화학식 1로 표시되는 화합물의 함량은 비수 전해질 총 중량을 기준으로 2 중량% 내지 50 중량%이다.
- [32] [화학식 1]
- [33] $R1-O-CH_2-R2$
- [34] 상기 화학식 1에서,
- [35] R1 및 R2는 하나 이상의 불소로 치환된 탄소수 1 내지 8의 알킬기이다.
- [36]
- [37] **(a) 화학식 1로 표시되는 화합물**
- [38] 본 발명의 일 실시상태에 있어서, 상기 화학식 1의 R1은 R1은 하나 이상의 불소로 치환된 탄소수 1 내지 5의 알킬기이고, 상기 R2는 하나 이상의 불소로 치환된 탄소수 2 내지 6의 알킬기일 수 있다.
- [39] 구체적으로, 상기 R1은 하나 이상의 불소로 치환된 탄소수 2 또는 3의 알킬기이고, 상기 R2는 하나 이상의 불소로 치환된 탄소수 3 내지 5의 알킬기일 수 있으며, 더욱 구체적으로 상기 R1은 하나 이상의 불소로 치환된 에틸기이고, 상기 R2는 하나 이상의 불소로 치환된 부틸기일 수 있다.
- [40] 본 발명의 일 실시상태에 있어서, 상기 R1은 $-(CF_2)_nCH_2F_2$ 이고, 상기 R2는 $-(CF_2)_mCH_2F_2$ 이며, 상기 n은 1 내지 4의 정수이고, 상기 m은 2 내지 5의 정수일 수 있다.
- [41] 구체적으로, 상기 n은 1 또는 2이고, m은 2 내지 4의 정수일 수 있으며, 더욱 구체적으로 상기 n=1, m=3일 수 있다.
- [42] 본 발명의 일 실시상태에 있어서, 상기 R1 및 R2에 각각 포함된 탄소 원자 및 불소 원자의 비는 1:2일 수 있다.
- [43] 본 발명의 일 실시상태에 있어서, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 하기

화학식 1A로 표시되는 1H,1H,5H-옥타플루오로펜틸 1,1,2,2-테트라플루오로에틸 에터(1H,1H,5H-octafluoropentyl 1,1,2,2-tetrafluoroethyl ether)일 수 있다.

[44] [화학식 1A]



[46] 상기 화학식 1로 표시되는 화합물의 함량은 상기 비수 전해질 총 중량을 기준으로 2 중량% 내지 50 중량%, 바람직하게는 3 중량% 내지 30 중량%일 수 있으며, 더욱 바람직하게는 3 중량% 내지 10 중량%일 수 있다.

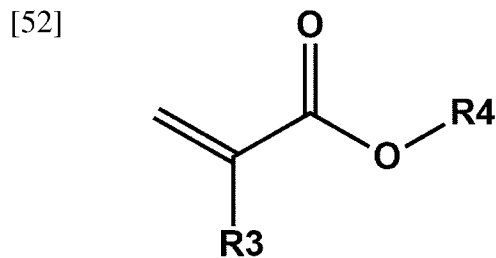
[47] 상기 화학식 1로 표시되는 화합물의 함량이 2 중량% 미만일 경우, 전해질의 점도 및 표면장력이 감소하는 효과가 미미하여 전극 및 분리막의 함침성이 개선되지 않으며, 50 중량% 초과일 경우 리튬염의 농도가 낮아져 전해질의 이온 전도도가 감소하여 전지에 적용 시 충전 속도 및 출력 특성이 저하될 수 있다.

[48]

[49] (b) 화학식 2로 표시되는 화합물

[50] 본 발명의 리튬 이차 전지용 비수 전해질은 불소계 아크릴레이트/메타크릴레이트 화합물인 하기 화학식 2로 표시되는 화합물을 더 포함할 수 있다.

[51] [화학식 2]



[53] 상기 화학식 2에서,

[54] R3는 수소; 또는 탄소수 1 내지 5의 알킬기이고,

[55] R4는 하나 이상의 불소로 치환된 탄소수 1 내지 10의 알킬기이다.

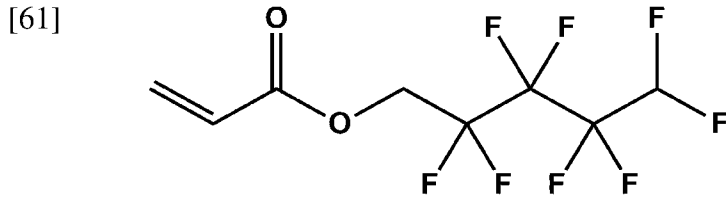
[56] 상기 화학식 2로 표시되는 화합물이 비수 전해질에 포함될 경우 양극성을 띤 화합물이 계면활성제로 작용하여 전극 및 분리막 함침성이 더욱 개선될 수 있으며 계면 안정화 효과 및 고분자 경화 반응을 통해 전지의 안전성이 향상될 수 있다.

[57] 본 발명의 일 실시상태에 있어서, 상기 R3는 수소 또는 메틸기일 수 있다.

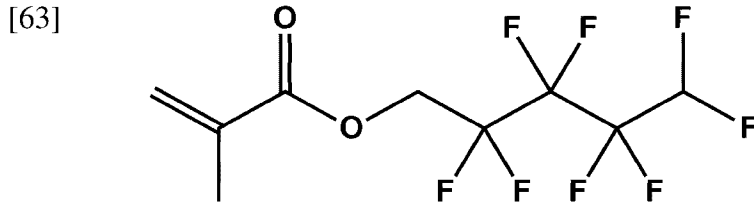
[58] 본 발명의 일 실시상태에 있어서, 상기 R4는 $-(CH_2)_p(CF_2)_qCHF_2$ 일 수 있으며, 상기 p는 1 내지 3의 정수이고, 상기 q는 2 내지 6의 정수이다.

[59] 본 발명의 일 실시상태에 있어서, 상기 화학식 2로 표시되는 화합물은 하기 화학식 2A 또는 화학식 2B로 표시되는 것일 수 있다.

[60] [화학식 2A]



[62] [화학식 2B]



[64] 상기 화학식 2로 표시되는 화합물의 함량은 상기 비수 전해질 총 중량을 기준으로 0.1 중량% 내지 10 중량%, 바람직하게는 0.1 중량% 내지 5 중량%일 수 있으며, 더욱 바람직하게는 0.1 중량% 내지 3 중량%일 수 있다.

[65] 상기 화학식 2로 표시되는 화합물의 함량이 0.1 중량% 미만일 경우, 전극 및 분리막의 개선 효과가 미미하며, 10 중량% 초과일 경우 가 저하될 수 있다.

[66]

[67] (c) 유기용매

[68] 본 발명의 유기용매는 니트릴(Nitrile)계 용매를 필수 성분으로 포함한다. 여기서, 니트릴계 용매란, $-C\equiv N$ 관능기를 포함하는 유기용매를 의미한다.

[69] 본 발명의 일 실시상태에 있어서, 상기 니트릴계 용매는 숙시노니트릴, 아세토니트릴, 프로피오니트릴, 부티로니트릴, 발레로니트릴, 카프릴로니트릴, 헵탄니트릴, 싸이클로펜탄 카보니트릴, 싸이클로헥산 카보니트릴, 2-플루오로벤조니트릴, 4-플루오로벤조니트릴, 다이플루오로벤조니트릴, 트리플루오로벤조니트릴, 페닐아세토니트릴, 2-플루오로페닐아세토니트릴 및 4-플루오로페닐아세토니트릴 중 선택된 1종 이상일 수 있으며, 바람직하게는 숙시노니트릴일 수 있다.

[70] 숙시노니트릴은 상온에서 고체 형태로 존재하는 등 용매의 휘발성이 낮아 전해질의 안전성을 크게 향상할 수 있기 때문에 본 발명의 비수 전해질의 용매로서 가장 적합하다.

[71] 상기 니트릴계 용매의 함량은 상기 유기용매 총 100vol%을 기준으로 90vol% 내지 100vol%, 바람직하게는 92vol% 내지 100vol%일 수 있다.

[72] 상기 유기용매는 니트릴계 용매 단독으로 이루어지거나, 카보네이트계 용매를 더 포함할 수 있다. 상기 유기용매가 니트릴계 용매 단독으로 이루어질 경우 전해질의 휘발성이 낮아져 전지의 안전성을 향상할 수 있다는 장점이 있으며, 카보네이트계 용매를 더 포함할 경우 전극 및 분리막 함침성이 향상되어 안전성이 확보된 고에너지밀도 전지를 구현할 수 있다는 장점이 있다.

[73] 상기 유기용매 내 카보네이트계 용매가 포함되는 경우 니트릴계 용매 및

카보네이트계 용매의 부피비는 90:10 내지 97:3, 바람직하게는 90:10 내지 93:7, 더욱 바람직하게는 90:10 내지 92:8일 수 있다. 두 용매의 중량비가 상기 범위에 포함되는 경우 전지의 안전성이 확보되며 집전체의 부식이 억제될 수 있다는 점에서 바람직하다.

[74] 상기 카보네이트계 용매는 비불소계 환형 카보네이트계 용매, 비불소계 선형 카보네이트계 용매, 불소계 환형 카보네이트 용매, 불소계 선형 카보네이트 용매 또는 이들의 혼합물일 수 있다.

[75] 상기 비불소계 환형 카보네이트계 용매는 고점도의 유기용매로서 유전율이 높아 전해질 내의 리튬염을 잘 해리시킬 수 있으며, 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 중 선택된 1종 이상일 수 있으며, 구체적으로, 에틸렌 카보네이트와 프로필렌 카보네이트 일 수 있다.

[76] 또한, 상기 비불소계 선형 카보네이트계 용매는 저점도 및 저유전율을 가지는 유기용매로서, 디메틸 카보네이트(dimethyl carbonate, DMC), 디에틸 카보네이트(diethyl carbonate, DEC), 디프로필 카보네이트, 에틸메틸 카보네이트(EMC), 메틸프로필 카보네이트 및 에틸프로필 카보네이트로 중 선택된 1종 이상일 수 있으며, 구체적으로 디메틸 카보네이트, 디에틸 카보네이트, 에틸메틸 카보네이트일 수 있다.

[77] 상기 불소계 환형 카보네이트 용매는 플루오로에틸렌 카보네이트(Fluoroethylene carbonate; FEC), 디플루오로에틸렌카보네이트(DFEC), 트리플루오로에틸렌카보네이트, 테트라플루오로에틸렌카보네이트, 3,3,3-트리플루오로프로필렌카보네이트 및 1-플루오로프로필렌카보네이트 중 선택된 1종 이상일 수 있으며, 구체적으로, 플루오로에틸렌 카보네이트(FEC)일 수 있다.

[78] 상기 불소계 선형 카보네이트 용매는 플루오로메틸 메틸 카보네이트(FMMC) 및 플루오로에틸 메틸 카보네이트(FEMC) 중 선택된 1종 이상일 수 있으며, 구체적으로, 플루오로에틸 메틸 카보네이트(FEMC) 일 수 있다.

[79] 상기 비수 전해질 전체 중량 중 유기용매를 제외한 타 구성성분, 예컨대 상기 화학식 1로 표시되는 화합물, 화학식 2로 표시되는 화합물, 리튬염 및 후술하는 기타 첨가제의 함량을 제외한 잔부는 별도의 언급이 없는 한 모두 유기용매일 수 있다.

[80]

[81] **(d) 리튬염**

[82] 상기 리튬염은 리튬 이차전지용 전해질에 통상적으로 사용되는 것들이 제한 없이 사용될 수 있으며, 예를 들어 양이온으로 Li^+ 를 포함하고, 음이온으로는 F^- , Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , $\text{N}(\text{CN})_2^-$, BF_4^- , ClO_4^- , $\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}^-$, AlCl_4^- , AlO_4^- , PF_6^- , CF_3SO_3^- , CH_3CO_2^- , CF_3CO_2^- , AsF_6^- , SbF_6^- , CH_3SO_3^- , $(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}^-$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$, $(\text{FSO}_2)_2\text{N}^-$, $\text{BF}_2\text{C}_2\text{O}_4^-$,

BC_4O_8^- , $\text{BF}_2\text{C}_2\text{O}_4\text{CHF}^-$, $\text{PF}_4\text{C}_2\text{O}_4^-$, $\text{PF}_2\text{C}_4\text{O}_8^-$, PO_2F_2^- , $(\text{CF}_3)_2\text{PF}_4^-$, $(\text{CF}_3)_3\text{PF}_3^-$, $(\text{CF}_3)_4\text{PF}_2^-$, $(\text{CF}_3)_5\text{PF}^-$, $(\text{CF}_3)_6\text{P}^-$, $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3^-$, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_3^-$, $\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_3)_2\text{CO}^-$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{CH}^-$, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_3^-$ 및 SCN^- 중 선택된 1종 이상을 포함하는 리튬염이 사용될 수 있다.

- [83] 구체적으로, 상기 리튬염은 LiPF_6 , LiClO_4 , LiBF_4 , LiFSI (Lithium bis(fluorosulfonyl)imide), $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ (LiTFSI), LiSO_3CF_3 , LiPO_2F_2 , 리튬 비스(옥살레이트)보레이트(Lithium bis(oxalate)borate, LiBOB), 리튬 디플루오로(옥살레이트)보레이트(Lithium difluoro(oxalate)borate, LiDFOB), 리튬 디플루오로(비스옥살레토)포스페이트(Lithium difluoro(bisoxalato) phosphate, LiDFBP), 리튬 테트라플루오로(옥살레이트)포스페이트(Lithium tetrafluoro(oxalate) phosphate, LiTFOP), 및 리튬 플루오로말로나토(디플루오로)보레이트(Lithium fluoromalonato(difluoro) borate, LiFMDFB) 중 선택된 1종 이상일 수 있으며, 바람직하게는 LiFSI 및 리튬 디플루오로(옥살레이트)보레이트 중 선택된 1종 이상일 수 있다.
- [84] 본 발명의 일 실시상태에 있어서, 상기 유기용매 및 리튬염으로 이루어진 유기용액 내 리튬염의 농도는 1.0M 내지 6.0M, 바람직하게는 1.3M 내지 6.0M, 바람직하게는 1.3M 내지 2.4M일 수 있다.
- [85] 상기 리튬염의 농도가 1.0M 미만이면, 리튬 이차전지의 저온 출력 개선 및 사이클 특성 개선 효과가 미미하고, 6.0M을 초과하면 비수 전해질의 점도 및 표면장력이 과도하게 증가함에 따라 전해질 함침성이 저하될 수 있다.
- [86] 더불어, 본 발명의 비수 전해질은 상기와 같이 고농도의 리튬염과 니트릴계 용매를 포함함과 동시에, 5cP 내지 15cP의 점도를 유지할 수 있다. 상기와 같이 고농도의 리튬염과 니트릴계 용매를 포함할 경우, 일반적으로 점도가 15cP 이상으로 높아지지만, 본 발명의 경우, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하면서 고농도의 리튬염과 니트릴계 용매를 적용하였으므로 5cP 내지 15cP의 점도를 유지할 수 있다.

[87]

[88] (e) 기타 첨가제

[89] 본 발명의 리튬 이차 전지용 비수 전해질은 고전압 환경에서 비수 전해질이 분해되어 전극 붕괴가 유발되는 것을 방지하거나, 저온 고율방전 특성, 고온 안정성, 과충전 방지, 고온에서의 전지 팽창 억제 효과 등을 더욱 향상시키기 위하여, 필요에 따라 상기 비수 전해질 내에 첨가제들을 선택적으로 포함할 수 있다.

[90] 상기 비수 전해질 내 첨가제는 환형 카보네이트계 화합물, 할로젠 치환된 카보네이트계 화합물, 설통계 화합물, 설페이트계 화합물, 포스페이트계 또는 포스파이트계 화합물, 보레이트계 화합물, 니트릴계 화합물, 아민계 화합물, 실란계 화합물, 벤젠계 화합물 및 리튬염계 화합물 중 선택된 1종 이상일 수 있다.

[91] 상기 환형 카보네이트계 화합물은 비닐렌카보네이트(VC) 및 비닐에틸렌 카보네이트 중 선택된 1종 이상일 수 있으며, 구체적으로 비닐렌 카보네이트일

- 수 있다. 첨가제로서 상기 환형 카보네이트계 화합물을 포함하는 경우, 상기 환형 카보네이트계 화합물의 함량은 비수 전해질 전체 중량을 기준으로 4 중량% 미만, 바람직하게 0.1 중량% 내지 3 중량%일 수 있다.
- [92] 상기 할로젠 치환된 카보네이트계 화합물은 플루오로에틸렌 카보네이트(FEC)일 수 있다.
- [93] 상기 설통계 화합물은 음극 표면에서 환원반응에 의한 안정한 SEI 막을 형성할 수 있는 물질로서, 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 설통 중 선택된 1종 이상의 화합물일 수 있으며, 구체적으로 1,3-프로판 설통(PS)일 수 있다.
- [94] 상기 설페이트계 화합물은 음극 표면에서 전기적으로 분해되어 고온 저장 시에도 균열되지 않는 안정적인 SEI 막을 형성할 수 물질로서, 에틸렌 설페이트(Ethylene Sulfate; Esa), 트리메틸렌설페이트 (Trimethylene sulfate; TMS), 또는 메틸 트리메틸렌설페이트 (Methyl trimethylene sulfate; MTMS) 중 선택된 1종 이상일 수 있다.
- [95] 상기 포스페이트계 또는 포스파이트계 화합물은 리튬 디플루오로(비스옥살라토)포스페이트, 리튬 디플루오로포스페이트, 테트라메틸 트리메틸 실릴 포스페이트, 트리메틸 실릴 포스파이트, 트리스(2,2,2-트리플루오로에틸)포스페이트 및 트리스(트리플루오로에틸)포스파이트 중 선택된 1종 이상일 수 있다.
- [96] 상기 보레이트계 화합물은 리튬 테트라페닐보레이트일 수 있다.
- [97] 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 중 선택된 1종 이상일 수 있으며, 구체적으로 불소 성분을 함유하는 2-플루오로벤조니트릴, 4-플루오로벤조니트릴, 디플루오로벤조니트릴 및 트리플루오로벤조니트릴로 중 선택된 1종 이상일 수 있다.
- [98] 상기 아민계 화합물은 트리에탄올아민 및 에틸렌디아민 중 선택된 1종 이상일 수 있으며, 상기 실란계 화합물은 테트라비닐실란일 수 있다.
- [99] 상기 벤젠계 화합물은 모노플루오로벤젠, 디플루오로벤젠, 트리플루오로벤젠 및 테트라플루오로벤젠 중 선택된 1종 이상일 수 있다.
- [100] 상기 리튬염계 화합물은 상기 비수 전해질에 포함되는 리튬염과 상이한 화합물로서, LiPO_2F_2 , LiBOB(리튬 비스옥살레이트보레이트($\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$)) 및 리튬 테트라플루오로보레이트(LiBF_4) 중 선택된 1종 이상의 화합물일 수 있다.
- [101] 한편, 상기 첨가제의 함량은 비수 전해질 전체 중량을 기준으로 0.1 중량% 내지 10 중량%일 수 있고, 바람직하게는 1 중량% 내지 5 중량%일 수 있다. 상기

첨가제의 함량이 0.1 중량% 미만일 경우, 전지의 저온 용량 개선 및 고온 저장 특성 및 고온 수명 특성 개선의 효과가 미미하고, 10 중량%를 초과할 경우, 전지의 충방전시 전해질 내의 부반응이 과도하게 발생할 가능성이 있다. 특히, 상기 SEI 막 형성을 첨가제들이 과량으로 첨가될 시에 고온에서 충분히 분해되지 못하여, 상온에서 전해질 내에서 미반응물 또는 석출된 채로 존재할 수 있다. 이에 따라 전지의 수명 또는 저항특성이 저하되는 부반응이 발생할 수 있다.

[102]

[103] 리튬 이차전지

[104] 다음으로, 본 발명에 따른 리튬 이차전지에 대해 설명한다.

[105] 본 발명에 따른 리튬 이차전지는 양극 활물질을 포함하는 양극, 음극 활물질을 포함하는 음극, 상기 양극 및 음극 사이에 개재되는 분리막 및 비수 전해질을 포함하며, 이때, 비수 전해질은 상기 본 발명에 따른 리튬 이차 전지용 비수 전해질이다. 비수 전해질에 대해서는 상술하였으므로, 이에 대한 설명은 생략하고, 이하에서는 다른 구성 요소들에 대해 설명한다.

[106]

[107] (a) 양극

[108] 상기 양극은 양극 집전체 상에 양극 활물질, 바인더, 도전재 및 용매 등을 포함하는 양극 합제 슬러리를 코팅하여 제조할 수 있다.

[109] 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.

[110] 상기 양극 활물질은 리튬의 가역적인 인터칼레이션 및 디인터칼레이션이 가능한 화합물로서, LCO(LiCoO₂), LNO(LiNiO₂), LMO(LiMnO₂), LiMn₂O₄, LiCoPO₄, LFP(LiFePO₄), LiNiMnCoO₂ 및 NMC(LiNiCoMnO₂) 등을 포함하는 LiNi_{1-x-y-z}Co_xM¹_yM²_zO₂(M¹ 및 M²는 서로 독립적으로 Al, Ni, Co, Fe, Mn, V, Cr, Ti, W, Ta, Mg 및 Mo로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나이고, x, y 및 z는 서로 독립적으로 산화물 조성 원소들의 원자 분율로서 0≤x<0.5, 0≤y<0.5, 0≤z<0.5, x+y+z=1임) 중 선택된 1종 이상일 수 있다.

[111] 구체적으로는 코발트, 망간, 니켈 또는 알루미늄과 같은 1종 이상의 금속과 리튬을 포함하는 리튬 금속 산화물을 포함할 수 있다.

[112] 보다 구체적으로, 상기 리튬 금속 산화물은 LiMnO₂, LiMn₂O₄ 등의 리튬-망간계 산화물; LiCoO₂ 등의 리튬-코발트계 산화물; LiNiO₂ 등의 리튬-니켈계 산화물; LiNi_{1-y}Mn_yO₂(0<Y<1), LiMn_{2-z}Ni_zO₄(0<Z<2) 등의 리튬-니켈-망간계 산화물; LiNi_{1-y1}Co_{y1}O₂(0<Y1<1) 등의 리튬-니켈-코발트계 산화물; LiCo_{1-y2}Mn_{y2}O₂(0<Y2<1), LiMn_{2-z1}Co_{z1}O₄(0<Z1<2) 등의 리튬-망간-코발트계 산화물; Li(Ni_pCo_qMn_r)O₂(0<p<1, 0<q<1, 0<r1<1, p+q+r=1), Li(Ni_{p1}Co_{q1}Mn_{r2})O₄(0<p1<2,

$0 < q_1 < 2$, $0 < r_2 < 2$, $p_1 + q_1 + r_2 = 2$) 등의 리튬-니켈-망간-코발트계 산화물; 및 $\text{Li}(\text{Ni}_{p_2}\text{Co}_{q_2}\text{Mn}_{r_3}\text{M}_{s_2})\text{O}_2$ (M 은 Al, Fe, V, Cr, Ti, Ta, Mg 및 Mo로 이루어지는 군으로부터 선택되고, p_2 , q_2 , r_3 및 s_2 는 각각 자립적인 원소들의 원자분율로서, $0 < p_2 < 1$, $0 < q_2 < 1$, $0 < r_3 < 1$, $0 < s_2 < 1$, $p_2 + q_2 + r_3 + s_2 = 1$) 등의

리튬-니켈-코발트-전이금속(M) 산화물 중 선택된 1종 이상일 수 있다.

- [113] 이중에서도 전지의 용량 특성 및 안정성을 높일 수 있다는 점에서 상기 리튬 금속 산화물은 LiCoO_2 , LiMnO_2 , 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)일 수 있으며, 리튬 복합금속 산화물을 형성하는 구성원소의 종류 및 함량비 제어에 따른 개선 효과의 현저함을 고려할 때 상기 리튬 복합금속 산화물은 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$, $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$, $\text{Li}(\text{Ni}_{0.7}\text{Mn}_{0.15}\text{Co}_{0.15})\text{O}_2$ 및 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1})\text{O}_2$ 중 선택된 1종 이상일 수 있다.
- [114] 상기 양극 활물질은 양극 합제 슬러리 중 용매를 제외한 고형물 전체 중량을 기준으로 60 중량% 내지 99 중량%, 바람직하게는 70 중량% 내지 99 중량%, 보다 바람직하게는 80 중량% 내지 98 중량%로 포함될 수 있다.
- [115] 상기 바인더는 활물질과 도전제 등의 결합과 집전체에 대한 결합에 조력하는 성분이다.
- [116] 이러한 바인더의 예로는, 폴리비닐리덴플루오라이드, 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로오스(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로오스, 재생 셀룰로오스, 폴리비닐피롤리돈, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌(PE), 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌-디엔 모노머, 설폰화 에틸렌-프로필렌-디엔 모노머, 스티렌-부타디엔 고무(SBR), 불소 고무 및 이들의 다양한 공중합체 등을 들 수 있다.
- [117] 통상적으로 상기 바인더는 양극 합제 슬러리 중 용매를 제외한 고형물 전체 중량을 기준으로 1 중량% 내지 20 중량%, 바람직하게는 1 중량% 내지 15 중량%, 보다 바람직하게는 1 중량% 내지 10 중량%로 포함될 수 있다.
- [118] 상기 도전제는 양극 활물질의 도전성을 더욱 향상시키기 위한 성분이다.
- [119] 상기 도전제는 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 그라파이트; 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 퍼니스 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 위스커; 산화 티탄 등의 도전성 금속 산화물; 및 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 소재 등이 사용될 수 있다.
- [120] 통상적으로 상기 도전제는, 양극 합제 슬러리 중 용매를 제외한 고형물 전체 중량을 기준으로 1중량% 내지 20중량%, 바람직하게는 1중량% 내지 15중량%, 보다 바람직하게는 1중량% 내지 10중량%로 포함될 수 있다.
- [121] 상기 용매는 NMP(N-메틸-2-피롤리돈) 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 고형분의 농도가 50 중량% 내지 95 중량%, 바람직하게는 50 중량% 내지 80 중량%, 보다 바람직하게는 55 중량% 내지 70 중량%가 되도록 포함될 수 있다.

[122]

[123] (b) 음극

[124] 상기 음극은 예를 들어, 음극 집전체 상에 음극 활물질, 바인더, 도전재 및 용매 등을 포함하는 음극 합제 슬러리를 코팅하여 제조하거나, 탄소(C)로 이루어진 흑연 전극 또는 금속 자체를 음극으로 사용할 수 있다.

[125] 예를 들어, 상기 음극 집전체 상에 음극 합제 슬러리를 코팅하여 음극을 제조하는 경우, 상기 음극 집전체는 일반적으로 $3\mu\text{m}$ 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.

[126] 본 발명의 음극 활물질은 리튬 금속을 포함하지 않는 것이다. 이는 본 발명의 니트릴계 용매가 리튬 금속과 접촉하면 중합반응(polymerization)을 발생시키기 때문이다.

[127] 또한, 본 발명의 음극 활물질은 탄소계 물질; 규소계 물질; Sn, Zn, Mg, Cd, Ce, Ni 및 Fe 중 선택된 하나 이상의 금속; 상기 금속으로 구성된 합금; 상기 금속의 산화물; 및 상기 금속과 탄소의 복합체 중 선택된 1종 이상으로 이루어진 것일 수 있다.

[128] 상기 탄소계 물질은 천연 흑연 및 인조 흑연 등의 결정질 탄소; 및 소프트 카본, 하드 카본, 메조페이스 피치 탄화물 및 소성된 코크스 등의 비정질 탄소 중 선택된 1종 이상일 수 있다.

[129] 상기 규소계 물질은 Si, SiO_x ($0 < x < 2$), Si와 상기 금속으로 구성된 합금; 및 Si와 탄소의 복합체 중 선택된 1종 이상일 수 있다.

[130] 상기 음극 활물질은 음극 합제 슬러리 중 용매를 제외한 고형물 전체 중량을 기준으로 60 중량% 내지 99 중량%, 바람직하게는 70 중량% 내지 99 중량%, 보다 바람직하게는 80 중량% 내지 98 중량%로 포함될 수 있다.

[131] 상기 바인더는 도전재, 활물질 및 집전체 간의 결합에 조력하는 성분이다. 이러한 바인더의 예로는, 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF), 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로오즈(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로오즈, 재생 셀룰로오즈, 폴리비닐피롤리돈, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌,

폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌-디엔 모노머, 설론화 에틸렌-프로필렌-디엔 모노머, 스티렌-부타디엔 고무(SBR), 불소 고무 및 이들의 다양한 공중합체 등을 들 수 있다.

[132] 통상적으로 상기 바인더는, 음극 합제 슬러리 중 용매를 제외한 고형물 전체 중량을 기준으로 1중량% 내지 20중량%, 바람직하게는 1중량% 내지 15중량%, 보다 바람직하게는 1중량% 내지 10중량%로 포함될 수 있다.

[133] 상기 도전재는 음극 활물질의 도전성을 더욱 향상시키기 위한 성분이다. 이러한 도전재는 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 천연 흑연이나 인조 흑연 등의 흑연; 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 퍼네이스 블랙, 램프 블랙, 서멀 블랙 등의 카본블랙; 탄소 섬유나 금속 섬유 등의 도전성 섬유; 불화 카본, 알루미늄, 니켈 분말 등의 금속 분말; 산화아연, 티탄산 칼륨 등의 도전성 위스커; 산화티탄 등의 도전성 금속 산화물; 및 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 소재 등이 사용될 수 있다.

[134] 상기 도전재는 음극 합제 슬러리 중 용매를 제외한 고형물 전체 중량을 기준으로 1중량% 내지 20중량%, 바람직하게는 1중량% 내지 15중량%, 보다 바람직하게는 1중량% 내지 10중량%로 포함될 수 있다.

[135] 상기 용매는 물 또는 NMP(N-메틸-2-피롤리돈) 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 고형분의 농도가 50 중량% 내지 95 중량%, 바람직하게 70 중량% 내지 90 중량%가 되도록 포함될 수 있다.

[136] 상기 음극으로서, 금속 자체를 사용하는 경우, 금속 박막 자체 또는 상기 음극 집전체 상에 금속을 물리적으로 접합, 압연 또는 증착 등을 시키는 방법으로 제조할 수 있다. 상기 증착하는 방식은 금속을 전기적 증착법 또는 화학적 증착법(chemical vapor deposition)을 사용할 수 있다.

[137] 예를 들어, 상기 금속 박막 자체 또는 상기 음극 집전체 상에 접합/압연/증착되는 금속은 니켈(Ni), 주석(Sn), 구리(Cu) 및 인듐(In)으로 이루어진 군에서 선택되는 1종의 금속 또는 2종의 금속의 합금 등을 포함할 수 있다.

[138]

[139] (c) 분리막

[140] 본 발명에 따른 리튬 이차 전지는, 상기 양극 및 음극 사이에 분리막을 포함한다.

[141] 상기 분리막은 음극과 양극을 분리하고 리튬 이온의 이동 통로를 제공하는 것으로, 통상 리튬 이차 전지에서 분리막으로 사용되는 것이라면 특별한 제한없이 사용가능하며, 특히 전해질의 이온 이동에 대하여 저저항이면서 전해질 함침 능력이 우수한 것이 바람직하다.

- [142] 구체적으로는 분리막으로 다공성 고분자 필름, 예를 들어 에틸렌 단독중합체, 프로필렌단독중합체, 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 고융점의 유리 섬유, 폴리에틸렌테레프탈레이트 섬유 등으로 된 부직포가 사용될 수도 있다. 또한, 내열성 또는 기계적 강도 확보를 위해 세라믹 성분 또는 필름, 섬유 또는 파우더 형태의 고분자 물질이 포함되거나 코팅된 분리막이 사용될 수도 있으며, 단층 또는 다층 구조로 사용될 수 있다.
- [143] 상기와 같은 본 발명에 따른 리튬 이차 전지는 휴대전화, 노트북 컴퓨터, 디지털 카메라 등의 휴대용 기기; 및 하이브리드 전기자동차(hybrid electric vehicle, HEV) 등의 전기 자동차 분야 등에 유용하게 사용될 수 있다.
- [144] 이에 따라, 본 발명의 다른 일 구현예에 따르면, 상기 리튬 이차 전지를 단위 셀로 포함하는 전지 모듈 및 이를 포함하는 전지팩이 제공된다.
- [145] 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; 및 전력 저장용 시스템 중 하나 이상의 중대형 디바이스 전원으로 이용될 수 있다.
- [146] 본 발명의 리튬 이차 전지의 외형은 특별한 제한이 없으나, 캔을 사용한 원통형, 각형, 파우치(pouch)형 또는 코인(coin)형 등이 될 수 있다.
- [147] 본 발명에 따른 리튬 이차 전지는 소형 디바이스의 전원으로 사용되는 전지셀에 사용될 수 있을 뿐만 아니라, 다수의 전지셀들을 포함하는 중대형 전지모듈의 단위전지로도 바람직하게 사용될 수 있다.
- [148]
- [149] 이하, 구체적인 실시예를 통해 본 발명을 구체적으로 설명한다.
- [150]

발명의 실시를 위한 형태

- [151] <실시예: 리튬 이차 전지의 제조>
- [152] (1) 비수 전해질의 제조

[153] [표1]

	유기용액					화학식 1 또는 2로 표시되는 화합물의 함량 (wt%)		
	리튬염의 농도		용매의 조성 (vol%)					
	LiFSI	LiDFOB	숙시노니 트릴	에틸메틸 카보네이트	트리플루오로에틸 메틸 카보네이트	화학식 1A	화학식 2A	화학식 2B
실시예 1	1.3 M	-	100	-	-	5	-	-
실시예 2	1.3 M	-	100	-	-	10	-	-
실시예 3	0.9 M	0.4 M	100	-	-	5	-	-
실시예 4	1.4 M	-	93	7	-	3	-	-
실시예 5	1.2 M	0.2 M	93	7	-	3	-	-
실시예 6	1.2 M	-	92	-	8	3	-	-
실시예 7	1.2 M	0.2 M	93	7	-	3	1	-
실시예 8	1.2 M	0.2 M	93	7	-	3	-	1

[154]

[155] 상기 표 1의 조성에 따라 혼합 유기용매를 제조하였으며, 여기에 상기 표 1의 농도가 되도록 리튬염을 혼합하여 유기용액을 제조하였다. 비수 전해질 100wt%를 기준으로, 화학식 1A로 표시되는 화합물(표 1의 함량), 화학식 2A 또는 2B로 표시되는 화합물(표 1의 함량), 비닐렌 카보네이트 3wt%, 1,3-프로판설통(PS) 0.5wt% 및 잔부의 상기 유기용액을 혼합하여 리튬 이차 전지용 비수 전해질을 제조하였다.

[156]

[157] (2) 일반로딩 전극의 제조

[158] N-메틸-2-피롤리돈(NMP)에 양극 활물질(LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂; NCM811),

도전재(카본 블랙) 및 바인더(폴리비닐리덴플루오라이드)를 96.8:1.0:2.2 중량비로 첨가하여 양극 슬러리를 제조하였다. 상기 양극 슬러리를 20 μm 두께의 양극 집전체인 알루미늄(Al) 박막에 45 μm 의 두께로 도포 및 건조한 후, 롤 프레스(roll press)를 실시하여 로딩량이 2.8 mAh/cm²인 양극을 제조하였다.

[159] 음극 활물질(Graphite), 바인더(SBR-CMC) 및 도전재(카본 블랙)를 95.3:4.0:0.7 중량비로 용매인 물에 첨가하여 음극 슬러리를 제조하였다. 상기 음극 슬러리를 8 μm 두께의 음극 집전체인 구리(Cu) 박막에 67 μm 의 두께로 도포 및 건조한 후, 롤 프레스(roll press)를 실시하여 로딩량이 3.0 mAh/cm²인 음극을 제조하였다.

[160]

[161] (3) 고로딩 전극의 제조

[162] N-메틸-2-피롤리돈(NMP)에 양극 활물질(LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂; NCM811), 도전재(카본 블랙) 및 바인더(폴리비닐리덴플루오라이드)를 96.8:1.0:2.2 중량비로 첨가하여 양극 슬러리를 제조하였다. 상기 양극 슬러리를 20 μm 두께의 양극 집전체인 알루미늄(Al) 박막에 76 μm 의 두께로 도포 및 건조한 후, 롤 프레스(roll press)를 실시하여 로딩량이 4.8 mAh/cm²인 양극을 제조하였다.

[163] 음극 활물질(Graphite), 바인더(SBR-CMC) 및 도전재(카본 블랙)를 95.3:4.0:0.7 중량비로 용매인 물에 첨가하여 음극 슬러리를 제조하였다. 상기 음극 슬러리를 8 μm 두께의 음극 집전체인 구리(Cu) 박막에 107 μm 의 두께로 도포 및 건조한 후, 롤 프레스(roll press)를 실시하여 로딩량이 5.2 mAh/cm²인 음극을 제조하였다.

[164]

[165] (4) 리튬 이차 전지의 제조

[166] (일반로딩 전극을 적용한 전지의 제조)

[167] 상기 일반로딩 양극, 무기물 입자(Al₂O₃)가 도포된 폴리올레핀계 다공성 분리막 및 상기 일반로딩 음극을 순차적으로 적층하여 전극조립체를 제조하였다.

[168] 파우치형 전지 케이스 내에 상기 조립된 전극조립체를 수납하고, 상기 (1)에서 제조한 실시예 1 내지 8의 리튬 이차 전지용 비수 전해질을 각각 주액하여 일반로딩 전극을 적용한 실시예 A-1 내지 A-8의 리튬 이차 전지를 제조하였다.

[169] (고로딩 전극을 적용한 전지의 제조)

[170] 상기 일반로딩 양극 대신 고로딩 양극을, 일반로딩 음극 대신 고로딩 음극을 적용한 것을 제외하고는 상기와 동일한 방법으로 고로딩 전극을 적용한 실시예 B-1 내지 B-8의 리튬 이차 전지를 제조하였다.

[171]

[172] <비교예: 리튬 이차 전지의 제조>

[173] (1) 비수 전해질의 제조

[174] [표2]

	유기용액							첨가 화합물의 함량 (wt%)			
	리튬염의 농도			용매 부피 비 (vol%)				화학식 1A	MPPBF SI*	화학식 2A	화학식 2B
	LiFSI	LiPF ₆	LiDF OB	숙시 노니 트릴	에틸 메틸 카보 네이 트	플루 오로 에틸 렌 카보 네이 트	에틸 렌 카보 네이 트				
비교 예 1	1.3 M	-	-	100	-	-	-	-	-	-	-
비교 예 2	1.3 M	-	-	100	-	-	-	60	-	-	-
비교 예 3	1.4 M	-	-	93	7	-	-	-	-	-	-
비교 예 4	1.3 M	-	-	30	70	-	-	5	-	-	-
비교 예 5	0.5 M	0.7 M	-	-	70	10	20	5	-	-	-
비교 예 6	0.5 M	0.7 M	-	-	70	10	20	5	3	-	-
비교 예 7	1.2 M	-	0.2 M	93	7	-	-	-	-	1	-
비교 예 8	1.2 M	-	0.2 M	93	7	-	-	-	-	-	1

[175] *MPPBFSI: 1-메틸-1-(3-메톡시프로필)피롤리디늄 비스플루오로술폰이미드

[176]

[177] 상기 표 2의 구성에 따라 혼합 유기용매를 제조하였으며, 여기에 상기 표 2의 농도가 되도록 리튬염을 혼합하여 유기용액을 제조하였다. 비수 전해질 100wt%를 기준으로, 표 2에 따른 첨가 화합물, 비닐렌 카보네이트 3wt%, 1,3-프로판설톤(PS) 0.5wt% 및 잔부의 상기 유기용액을 혼합하여 리튬 이차 전지용 비수 전해질을 제조하였다.

[178]

[179] (2) 일반로딩 전극의 제조

- [180] 상기 실시예의 일반로딩 전극의 제조 과정과 동일한 과정으로 양극 및 음극을 제조하였다.
- [181]
- [182] (3) 고로딩 전극의 제조
- [183] 상기 실시예의 고로딩 전극의 제조 과정과 동일한 과정으로 양극 및 음극을 제조하였다.
- [184]
- [185] (4) 리튬 이차 전지의 제조
- [186] (일반로딩 전극을 적용한 전지의 제조)
- [187] 상기 일반로딩 양극, 무기물 입자(Al_2O_3)가 도포된 폴리올레핀계 다공성 분리막 및 상기 일반로딩 음극을 순차적으로 적층하여 전극조립체를 제조하였다.
- [188] 파우치형 전지 케이스 내에 상기 조립된 전극조립체를 수납하고, 상기 (1)에서 제조한 비교예 1 내지 8의 리튬 이차 전지용 비수 전해질을 각각 주액하여 일반로딩 전극을 적용한 비교예 A-1 내지 A-8의 리튬 이차 전지를 제조하였다.
- [189] (고로딩 전극을 적용한 전지의 제조)
- [190] 상기 일반로딩 양극 대신 고로딩 양극을, 일반로딩 음극 대신 고로딩 음극을 적용한 것을 제외하고는 상기와 동일한 방법으로 고로딩 전극을 적용한 비교예 B-1 내지 B-8의 리튬 이차 전지를 제조하였다.
- [191]
- [192] <실험예>
- [193] 실험예 1: 전해질의 이온전도도 평가
- [194] 상기 실시예 1 내지 5, 7, 8 및 비교예 1 내지 3에서 제조된 비수 전해질의 이온 전도도를 METTLER TOLEDO 사의 Seven Excellence S700 장비를 사용하여 25°C 조건에서 측정하였다. 구체적으로는, 수조(bath)에 이온 전도도 측정용 프로브(probe)가 잠기도록 실시예 1 내지 5, 7, 8 및 비교예 1 내지 3의 전해질을 각각 채운 후, 함침된 프로브를 통해 이온 전도도를 측정하였다. 측정된 이온 전도도 값을 하기 표 3에 기재하였다.
- [195] [표3]

이온전도도 [mS/cm, 25°C]									
실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	실시예 7	실시예 8	비교예 1	비교예 2	비교예 3
5.88	5.64	4.98	5.96	5.36	5.21	5.27	4.79	상분리 발생	4.35

- [196]
- [197] 상기 표 3의 결과를 통해, 상기 화학식 1A의 첨가제가 첨가된 니트릴계

전해질(실시에 1 내지 5, 7, 8)의 이온전도도가 화학식 1A의 첨가제를 투입하지 않은 니트릴계 전해질(비교예 1 및 3)의 이온전도도에 비해 높은 것을 확인할 수 있다. 또한, 화학식 1A의 첨가제가 과량(60wt%) 첨가된 비교예 2의 경우 화학식 1A의 첨가제가 상분리되어 전해질로서 적용하기 어려운 것을 확인할 수 있다.

[198]

[199] **실험예 2: 전해질의 분리막 함침성 평가**

[200] 실시예 3 내지 5, 7, 8 및 비교예 1, 3, 5 내지 8에서 제조된 비수 전해질의 분리막 함침성을 지름 20mm, 두께 3.2mm의 2032 코인셀을 이용하여 25°C 조건에서 측정하였다. 구체적으로는, 폴리에틸렌 원단에 Al₂O₃와 PVdF가 양면 코팅된 분리막을 직경 18mm로 타발한 뒤 각각의 전해질에 24시간 동안 함침시키고, 상기 코인셀 사이에 삽입하여 셀을 조립하였다. 조립된 코인셀을 EIS 장비(Biologic potentiostat)를 이용해 교류 임피던스를 측정하고, 전해질 함침 분리막의 필름 이온전도도를 측정하였다. 이와 같이 측정된 필름 이온전도도를 전해질의 이온전도도로 나누면 발현율이 계산된다. 발현율은 전해질이 분리막에 얼마나 함침되었는지를 나타내는 지표로서 값이 높으면 전해질의 분리막 함침이 우수하다는 것을 나타낸다. 측정된 발현율 값을 하기 표 4에 기재하였다.

[201]

[202] [표4]

분리막 발현율 [%] (분리막 함침성)										
실시예 3	실시예 4	실시예 5	실시예 7	실시예 8	비교예 1	비교예 3	비교예 5	비교예 6	비교예 7	비교예 8
6.8	7.9	8.6	8.5	8.6	0.0	2.3	6.7	2.9	1.9	2.0

[203]

[204] 상기 표 4의 결과를 통해, 화학식 1A의 첨가제가 첨가된 니트릴계 전해질(실시예 3 내지 5, 7, 8)의 발현율이 화학식 1A의 첨가제가 투입되지 않은 니트릴계 전해질(비교예 1 및 3)의 발현율에 비해 높은 것을 확인할 수 있다. 특히 100% 니트릴계 용매를 사용하면서 화학식 1A의 첨가제가 사용되지 않은 전해질(비교예 1)은 분리막에 전혀 함침이 되지 않는 거동을 확인할 수 있다.

[205] 그러나, 화학식 1A의 첨가제를 포함시킬 경우, 100% 니트릴계 용매가 적용되더라도(실시예 3) 종래 리튬 이온 전지에 주로 사용되는 카보네이트계 용매가 적용된 전해질(비교예 5)의 분리막 함침 수준 이상까지도 확보 가능함을 본 실험예를 통해 확인할 수 있다.

[206] 또한, 카보네이트계 용매에 피롤리디늄 화합물을 포함시킬 경우 비교예 6과 같이 함침성이 저하되는 것을 확인할 수 있다. 또한, 비교예 7 및 8의 경우 불소계 아크릴레이트 및 메타크릴레이트 화합물(화학식 2A 또는 2B)를 적용했음에도

화학식 1A를 첨가제로 사용하지 않았기 때문에 함침성이 저하되는 것을 확인할 수 있다.

[207]

[208] **실험예 3: 전해질의 양극 함침성 평가**

[209] 실시예 1 내지 5, 7, 8 및 비교예 1, 3에서 제조된 비수 전해질의 양극 함침성은 접촉각 측정기(Drop shape analysis system, DSA100)를 이용하여 25°C 조건에서 측정하였다. 구체적으로는, 각 비수 전해질을 5 μ l를 상기 고로딩 양극 표면에 떨어뜨린 뒤 양극 표면과 전해질 방울(droplet)의 각도를 측정하였다. 접촉각은 전해질의 양극 친화도를 나타내는 지표로서 값이 낮으면 전해질의 양극 함침성이 우수하다는 것을 나타낸다. 측정된 접촉각을 하기 표 5에 기재하였다.

[210] [표5]

양극 접촉각 [°] (양극 함침성)								
실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	실시예 7	실시예 8	비교예 1	비교예 3
25.8	23.7	16.3	10.8	9.2	9.0	8.5	36.7	30.1

[211]

[212] 상기 표 5의 결과를 통해, 화학식 1A의 첨가제가 첨가된 니트릴계 전해질(실시예 1 내지 5, 7, 8)의 양극 접촉각이 화학식 1A의 첨가제를 포함하지 않는 니트릴계 전해질(비교예 1 및 3)의 접촉각에 비해 낮은 것을 확인할 수 있다. 특히 불소계 아크릴레이트 및 메타크릴레이트 화합물(화학식 2A 또는 화학식 2B)이 포함된 실시예 7 및 8의 양극 함침성이 더욱 개선된 것을 알 수 있다. 이를 통해 니트릴계 전해질에 화학식 1로 표시되는 화합물이 첨가될 경우 양극 함침성이 개선되며, 화학식 2로 표시되는 화합물이 첨가될 경우 그 효과가 더욱 증대되는 것을 확인할 수 있다.

[213]

[214] **실험예 4: 전해질의 난연성 평가**

[215] 전해질의 난연성은 불꽃을 전해질에 접촉시키는 방법으로 난연성 평가를 진행하였다. 구체적으로는, 실시예 1 내지 8 및 비교예 4 내지 6에서 제조된 비수 전해질 1mL를 각각 별도의 페트리 디쉬에 담아 라이터 불꽃을 3초간 접촉시킨 뒤 전해질의 발화 여부를 확인하였다. 발화 여부는 표 6과 같았으며, 실시예 5의 발화 평가 과정을 시간 순으로 촬영한 사진을 도 1에 나타내었다.

[216] [표6]

실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	실시예 6	실시예 7	실시예 8	비교예 4	비교예 5	비교예 6
미발화	미발화	미발화	미발화	미발화	미발화	미발화	미발화	발화	발화	발화

[217]

[218] 상기 표 6의 결과를 통해, 니트릴계 용매가 90 부피% 이상 포함된 전해질 (실시에 1 내지 8)에서는 전해질의 난연성이 확보되는 것을 확인할 수 있으나, 니트릴계 용매가 50 부피% 미만 포함된 전해질(비교예 4 내지 6)에서는 전해질의 난연성이 확보되지 않아 발화가 일어나는 것을 확인할 수 있다.

[219] 도 1에서는 실시에 5의 전해질이 불꽃을 접촉하여도 발화하지 않는 것을 시각적으로 확인할 수 있다.

[220]

[221] **실험예 5: 셀 저항 평가**

[222] 실시에 A-1 내지 A-5, A-7, A-8 및 비교예 A-1, A-3, A-6 내지 A-8의 리튬 이차 전지를 24시간 동안 25°C 오븐에 보관하여 함침시킨 후 셀 저항을 1kHz 저항 테스터기(Hioki)로 측정하였고 그 결과를 하기 표 7에 기재하였다.

[223] [표7]

셀 저항 평가 [mOhm]											
실시 예 A-1	실시 예 A-2	실시 예 A-3	실시 예 A-4	실시 예 A-5	실시 예 A-7	실시 예 A-8	비교 예 A-1	비교 예 A-3	비교 예 A-6	비교 예 A-7	비교 예 A-8
0.23	0.27	0.26	0.22	0.23	0.24	0.23	∞	0.38	0.36	∞	∞

[224]

[225] 상기 표 7의 결과를 통해, 화학식 1A의 첨가제가 포함된 전해질(실시에 1 내지 5, 7 및 8)을 구비한 실시에 A-1 내지 A-5, A-7 및 A-8의 셀 저항이, 화학식 1A의 첨가제가 포함되지 않은 전해질(비교예 1, 3, 7 및 8)을 구비한 비교예 A-1, A-3, A-7 및 A-8과, 니트릴계 용매를 사용하지 않았으며 피롤리디늄 첨가제를 더 포함하는 전해질(비교예 6)을 구비한 비교예 A-6의 셀 저항에 비해 낮은 것을 확인할 수 있다.

[226] 특히 니트릴계 용매가 100vol% 포함되고 화학식 1A의 첨가제가 포함되지 않은 비교예 1, 7 및 8의 전해질을 구비한 비교예 A-1, A-7 및 A-8의 경우 셀 저항이 측정되지 않을 정도로 저항이 커, 셀의 구동이 불가능한 것을 확인할 수 있다. 이를 통해, 니트릴계 용매 사용시 화학식 1로 표시되는 화합물의 사용이 셀 저항 감소에 큰 효과가 있음을 알 수 있다.

[227]

[228] **실험예 6: 셀의 열 안전성 평가**

[229] 실시에 B-3, B-5 및 비교예 B-5의 리튬 이차 전지를 각각 25°C에서 0.1C 속도로 3시간 동안 SOC 30%까지 충전하여 포메이션 공정을 실시한 다음, 24시간 에이징 후 디가스 공정을 실시하였다. 디가스가 끝난 리튬 이차 전지를 25°C에서 0.1C의 속도로 4.2V까지 CC-CV(constant current-constant voltage) 조건으로

충전하고, 0.1C 속도로 3.0V까지 CC 조건으로 방전하였다. 상기 충방전을 1 사이클로 하여 2 사이클의 초기 충방전을 실시하였다.

[230] 셀의 열 안전성 평가는 상기 초기 충방전된 각각의 리튬 이차 전지를 0.1C 속도로 4.2V까지 CC-CV 조건으로 충전하고, 고온 열 노출 챔버에 넣어 2°C/min의 속도로 120°C까지 승온한 뒤 2시간 유지, 다시 2°C/min의 속도로 150°C까지 승온한 뒤 2시간 유지하는 방식으로 실시하였다.

[231] 실시예 B-3의 평가 결과는 도 2에, 실시예 B-5의 평가 결과는 도 3에, 비교예 B-5의 평가 결과는 도 4에 나타내었으며, 이를 정리한 결과는 표 8과 같다.

[232] [표8]

열 안전성 평가 (Hot-box)	실시예 B-3	실시예 B-5	비교예 B-5
		pass	pass

[233]

[234] 도 2 및 3과 도 4의 비교를 통해 화학식 1A의 함량을 동일하게 하더라도, 니트릴계 용매를 사용하는 경우(실시예 B-3), 카보네이트계 용매를 사용하는 경우(비교예 B-5)에 비해 고온에서의 안전성이 향상되는 것을 확인할 수 있다. 또한, 카보네이트계 용매와 혼용하더라도 니트릴계 용매의 함량이 50vol% 이상인 경우, 실시예 B-5와 같이 우수한 고온 안전성을 확보할 수 있는 것을 확인할 수 있다.

[235]

[236] **실험예 7: 수명 특성 평가 (일반 로딩 전극)**

[237] 실시예 A-1 내지 A-3, 및 비교예 A-3 및 A-6의 리튬 이차 전지를 각각 25°C에서 0.1C 속도로 3시간 동안 SOC 30%까지 충전하여 포메이션 공정을 실시한 다음, 24시간 에이징 후 디가스 공정을 실시하였다. 디가스가 끝난 리튬 이차 전지를 25°C에서 0.1C의 속도로 4.2V까지 CC-CV(constant current-constant voltage) 조건으로 충전하고, 0.1C 속도로 3.0V까지 CC 조건으로 방전하였다. 상기 충방전을 1 사이클로 하여 2 사이클의 초기 충방전을 실시하였다.

[238] 이어서, 상기 초기 충방전된 각각의 리튬 이차 전지를 0.1C 속도로 4.2V까지 CC-CV 조건으로 충전하고, 0.5C 속도로 3.0V까지 CC 조건으로 방전하였다. 상기 충방전을 1 사이클로 하여 25°C에서 100 사이클을 실시하였다.

[239] 포메이션 공정 시 전압-용량 곡선을 하기 도 5에 나타내었다. 충방전 사이클의 경우, 매 사이클 마다 방전 용량을 측정하고, 측정된 값을 하기 식 1에 대입하여 용량 유지율을 산출하였다. 그 결과를 하기 표 9에 나타내었다.

[240] [식 1]

[241] 용량 유지율 (%) = (매 사이클 마다의 방전 용량 / 초기 충방전 후의 방전 용량) × 100

[242]

[243] [표9]

수명 성능(일반로딩, 상온, 100회 용량유지율)				
실시예 A-1	실시예 A-2	실시예 A-3	비교예 A-3	비교예 A-6
94%	87%	95%	측정불가	측정불가

[244]

[245] 도 5를 살펴보면, 비교예 A-3 및 A-6의 경우 활성화 공정 시 과전압이 매우 크게 걸리면서 셀이 작동하지 않는 것을 확인할 수 있다. 이는 비교예 A-3의 전지가 화학식 1A의 첨가제를 포함하지 않는 니트릴계 전해질을 포함하므로, 분리막 및 양극 함침성이 낮아 셀의 저항이 커지고, 그로 인해 셀 구동이 불가능해진 것으로 볼 수 있다. 비교예 A-6의 경우, 전해질에 피롤리디늄 화합물이 첨가되며 분리막 함침성이 감소하여 셀 저항이 상승하고, 그로 인해 셀 구동이 불가능해졌음을 확인할 수 있다. 반면 화학식 1A의 첨가제가 포함된 니트릴계 전해질을 적용한 전지(실시예 A-1 내지 A-3)의 경우 활성화 공정이 원활하게 이루어진 것을 확인할 수 있다.

[246] 표 9를 살펴보면 실시예 A-1 내지 A-3의 셀 수명 성능이 우수한 것을 확인할 수 있다. 비교예 A-3 및 A-6의 경우 상기에서 설명한 것과 같이 셀 구동이 불가능하여 용량 유지율 측정이 불가능하였다.

[247]

[248] **실험예 8: 수명 특성 평가 (고로딩 전극)**

[249] 상기 실시예 B-4 내지 B-8 및 비교예 B-3, B-4 및 B-6 내지 B-8의 리튬 이차 전지에 대하여, 상기 실험예 7과 동일한 과정으로 용량 유지율을 평가하였다. 또한, 45°C에서도 동일하게 용량 유지율을 평가하였으며, 그 결과는 하기 표 10에 기재하였다.

[250] [표10]

	실시 예 B-4	실시 예 B-5	실시 예 B-6	실시 예 B-7	실시 예 B-8	비교 예 B-3	비교 예 B-4	비교 예 B-6	비교 예 B-7	비교 예 B-8
수명 성능 (고로딩, 상온, 100회 용량유지 율)	92%	94%	90%	89%	95%	측정 불가	47%	측정 불가	측정 불가	측정 불가
수명 성능 (고로딩, 45°C, 100회 용량유지 율)	90%	88%	87%	83%	90%	측정 불가	33%	측정 불가	측정 불가	측정 불가

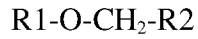
[251]

[252]

비교예 B-3 및 B-6의 경우 실험예 7과 마찬가지로 활성화 공정에서부터 셀 구동이 불가하여 수명 특성 평가를 진행할 수 없었다. 비교예 B-7 및 B-8의 경우, 불소계 아크릴레이트 및 메타크릴레이트 화합물(화학식 2A 또는 2B)이 첨가되었음에도 화학식 1A의 첨가제가 포함되지 않아 전극 및 분리막에 대한 함침성이 낮아 셀 구동이 불가능하였다. 비교예 B-4의 경우 활성화 공정은 진행되었으나 표 10에서 볼 수 있듯이 실시예 B-4 내지 B-6에 비해 수명 성능은 크게 떨어지는 것을 확인할 수 있다. 비교예 B-4의 성능 저하는 전해질이 니트릴계 용매를 50vol% 미만으로 포함함에 따라 높아진 알루미늄 부식성에서 기인한 것으로 확인된다.

청구범위

[청구항 1] 하기 화학식 1로 표시되는 화합물; 니트릴계 용매를 90vol% 내지 100vol%의 함량으로 포함하는 유기용매; 및 리튬염을 포함하며, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물의 함량은 비수 전해질 총 중량을 기준으로 2 중량% 내지 50 중량%인 리튬 이차 전지용 비수 전해질:
[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

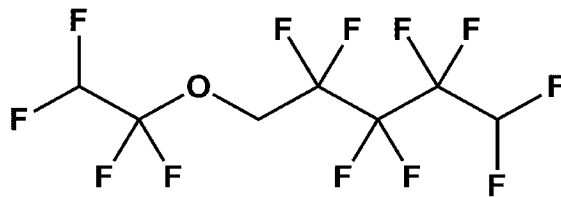
R1 및 R2는 하나 이상의 불소로 치환된 탄소수 1 내지 8의 알킬기이다.

[청구항 2] 청구항 1에 있어서,
상기 R1은 하나 이상의 불소로 치환된 탄소수 1 내지 5의 알킬기이고,
상기 R2는 하나 이상의 불소로 치환된 탄소수 2 내지 6의 알킬기인 리튬 이차 전지용 비수 전해질.

[청구항 3] 청구항 1에 있어서,
상기 R1은 $-(CF_2)_nCHF_2$ 이고,
상기 R2는 $-(CF_2)_mCHF_2$ 이며,
상기 n은 1 내지 4의 정수이고,
상기 m은 2 내지 5의 정수인 리튬 이차 전지용 비수 전해질.

[청구항 4] 청구항 1에 있어서,
상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 하기 화학식 1A로 표시되는 것인 리튬 이차 전지용 비수 전해질:

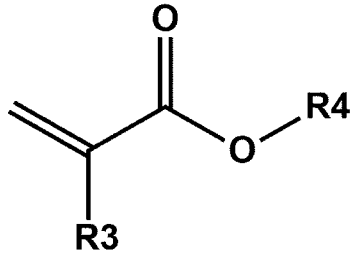
[화학식 1A]



[청구항 5] 청구항 1에 있어서,
상기 화학식 1로 표시되는 화합물의 함량은 상기 비수 전해질 총 중량을 기준으로 3 중량% 내지 30 중량%인 리튬 이차 전지용 비수 전해질.

[청구항 6] 청구항 1에 있어서,
하기 화학식 2로 표시되는 화합물을 더 포함하는 리튬 이차 전지용 비수 전해질:

[화학식 2]



상기 화학식 2에서,

R3는 수소; 또는 탄소수 1 내지 5의 알킬기이고,

R4는 하나 이상의 불소로 치환된 탄소수 1 내지 10의 알킬기이다.

[청구항 7] 청구항 6에 있어서,

상기 R3는 수소 또는 메틸기이며,

상기 R4는 $-(\text{CH}_2)_p(\text{CF}_2)_q\text{CHF}_2$ 이고,

상기 p는 1 내지 3의 정수이고,

상기 q는 2 내지 6의 정수인 리튬 이차 전지용 비수 전해질.

[청구항 8] 청구항 6에 있어서,

상기 화학식 2로 표시되는 화합물의 함량은 상기 비수 전해질 총 중량을 기준으로 0.1 중량% 내지 10 중량%인 리튬 이차 전지용 비수 전해질.

[청구항 9] 청구항 1에 있어서,

상기 니트릴계 용매는 숙시노니트릴인 리튬 이차 전지용 비수 전해질.

[청구항 10] 청구항 1에 있어서,

상기 유기용매는 카보네이트계 용매를 더 포함하는 것인 리튬 이차 전지용 비수 전해질.

[청구항 11] 청구항 10에 있어서,

상기 니트릴계 용매 및 카보네이트계 용매의 부피비는 90:10 내지 97:3인 리튬 이차 전지용 비수 전해질.

[청구항 12] 청구항 1에 있어서,

상기 유기용매 및 리튬염으로 이루어진 유기용액 내 리튬염의 농도는 1.0M 내지 6M인 리튬 이차 전지용 비수 전해질.

[청구항 13] 양극 활물질을 포함하는 양극;

음극 활물질을 포함하는 음극;

상기 양극 및 음극 사이에 개재되는 분리막; 및

청구항 1의 리튬 이차 전지용 비수 전해질을 포함하는 리튬 이차 전지.

[청구항 14] 청구항 13에 있어서,

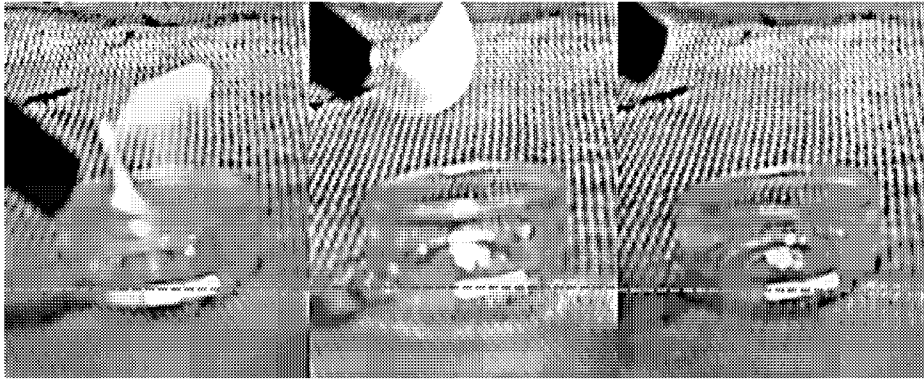
상기 음극 활물질은 리튬 금속을 포함하지 않는 것인 리튬 이차 전지.

[청구항 15] 청구항 13에 있어서,

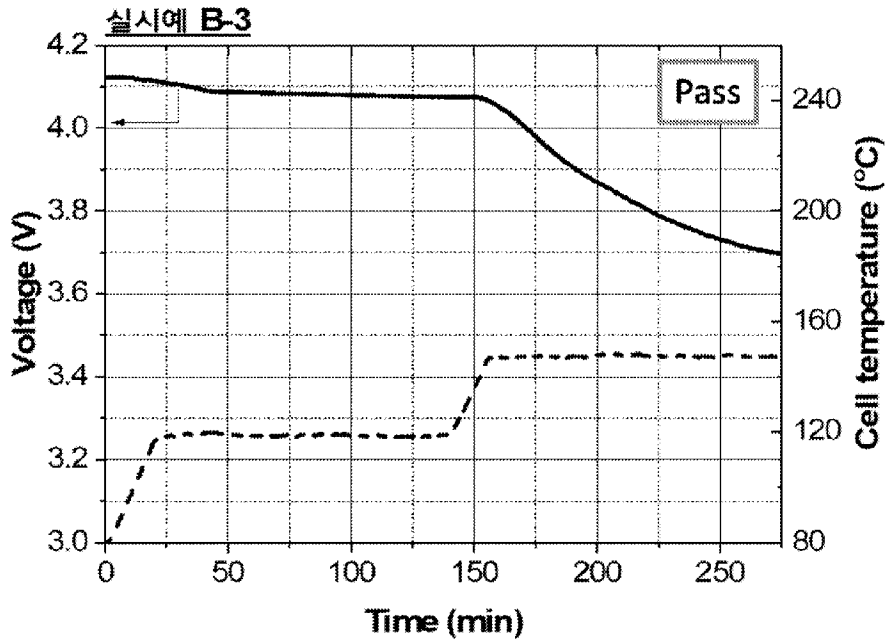
상기 음극 활물질은 탄소계 물질; 규소계 물질; Sn, Zn, Mg, Cd, Ce, Ni 및 Fe 중 선택된 하나 이상의 금속; 상기 금속으로 구성된 합금; 상기 금속의 산화물; 및 상기 금속과 탄소의 복합체 중 선택된 1종 이상으로 이루어진

것인 리튬 이차 전지.

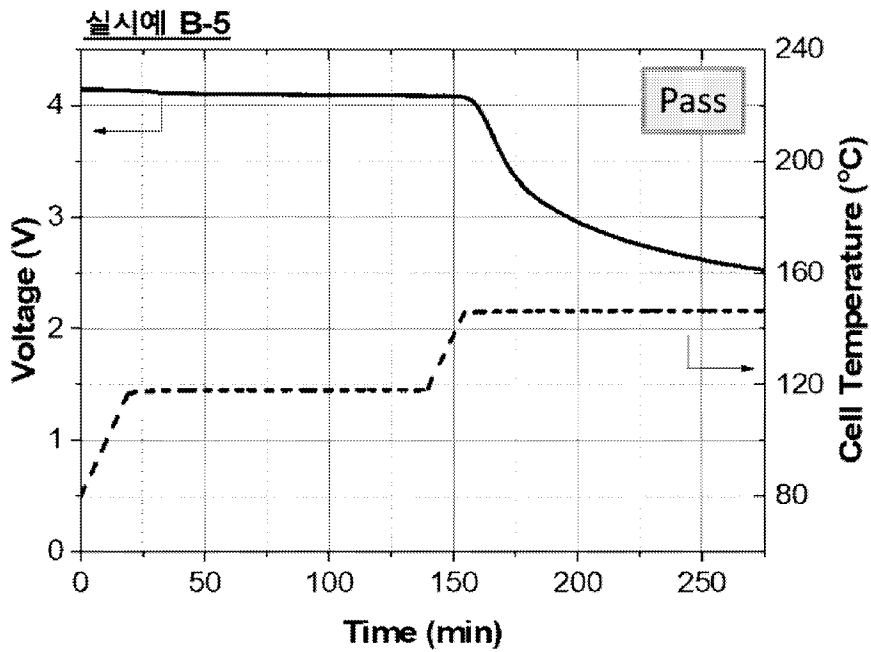
[도1]



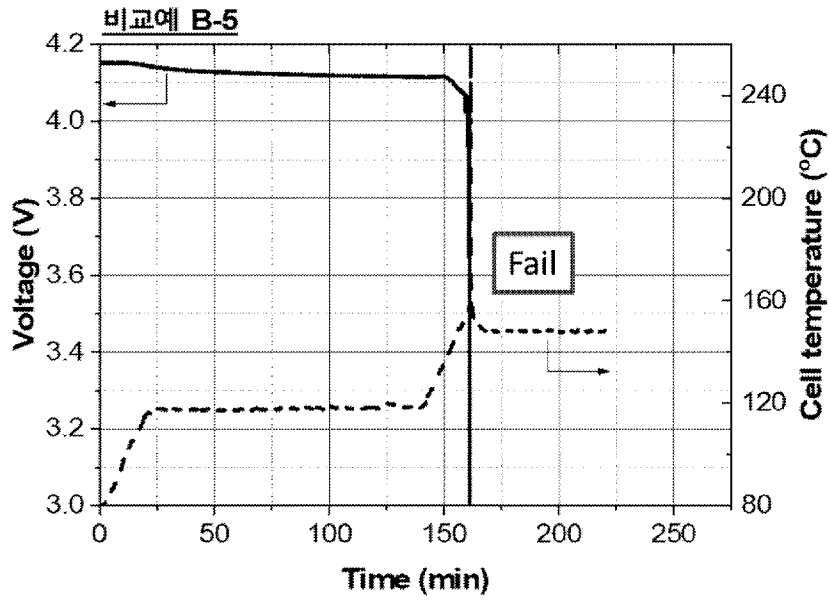
[도2]



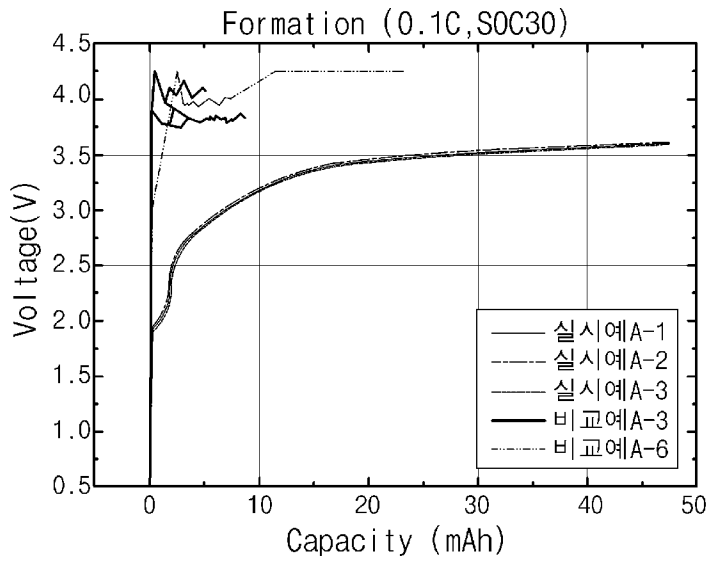
[도3]



[도4]



[도5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2021/014107

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
H01M 10/0569(2010.01)i; H01M 10/0567(2010.01)i; H01M 10/0568(2010.01)i; H01M 10/052(2010.01)i		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01M 10/0569(2010.01); C08F 222/22(2006.01); C08F 222/38(2006.01); H01M 10/052(2010.01); H01M 10/0525(2010.01); H01M 10/0567(2010.01); H01M 10/0568(2010.01)		
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 cell), 전해질(electrolyte), 니트릴(nitrile), 플루오로알킬(fluoroalkyl)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KR 10-2018-0020226 A (BASF SE) 27 February 2018 (2018-02-27) See claims 1 and 11; and paragraphs [0003], [0042], [0056], [0057], [0093], [0116]-[0119] and [0150].	1-15
Y	KR 10-2018-0066724 A (LG CHEM, LTD.) 19 June 2018 (2018-06-19) See claims 1 and 2; and paragraphs [0037] and [0138].	1-15
Y	CN 103570873 A (SHENZHEN CAPCHEM TECHNOLOGY CO., LTD.) 12 February 2014 (2014-02-12) See claims 1 and 3; paragraphs [0056] and [0058]; and table 2.	6-8
Y	KR 10-2017-0111745 A (LG CHEM, LTD.) 12 October 2017 (2017-10-12) See claims 1-4, 8 and 13.	1-15
A	KR 10-2016-0080995 A (SAMSUNG SDI CO., LTD. et al.) 08 July 2016 (2016-07-08) 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 24 January 2022		Date of mailing of the international search report 24 January 2022
Name and mailing address of the ISA/KR Korean Intellectual Property Office Government Complex-Daejeon Building 4, 189 Cheongsaro, Seo-gu, Daejeon 35208 Facsimile No. +82-42-481-8578		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2021/014107

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2019-0115624 A1 (WU, M. M. et al.) 18 April 2019 (2019-04-18) See entire document.	1-15
<hr/>		

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2021/014107

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
KR 10-2018-0020226 A	27 February 2018	CN 107787530 A	09 March 2018
		EP 3317911 A1	09 May 2018
		EP 3317911 B1	15 May 2019
		JP 2018-518816 A	12 July 2018
		US 2018-0175450 A1	21 June 2018
		WO 2016-207017 A1	29 December 2016
KR 10-2018-0066724 A	19 June 2018	CN 108886169 A	23 November 2018
		CN 108886169 B	11 June 2021
		EP 3419100 A1	26 December 2018
		EP 3419100 A4	15 May 2019
		EP 3419100 B1	03 February 2021
		KR 10-2101396 B1	16 April 2020
		PL 3419100 T3	14 June 2021
		US 10741878 B2	11 August 2020
		US 2019-0074545 A1	07 March 2019
		WO 2018-105970 A1	14 June 2018
CN 103570873 A	12 February 2014	CN 103570873 B	13 April 2016
		WO 2015-058480 A1	30 April 2015
KR 10-2017-0111745 A	12 October 2017	KR 10-2143100 B1	10 August 2020
KR 10-2016-0080995 A	08 July 2016	US 10707529 B2	07 July 2020
		US 2016-0190646 A1	30 June 2016
US 2019-0115624 A1	18 April 2019	CN 109155432 A	04 January 2019
		EP 3449524 A1	06 March 2019
		EP 3449524 A4	30 October 2019
		WO 2017-185283 A1	02 November 2017

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) H01M 10/0569(2010.01)i; H01M 10/0567(2010.01)i; H01M 10/0568(2010.01)i; H01M 10/052(2010.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) H01M 10/0569(2010.01); C08F 222/22(2006.01); C08F 222/38(2006.01); H01M 10/052(2010.01); H01M 10/0525(2010.01); H01M 10/0567(2010.01); H01M 10/0568(2010.01) 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 cell), 전해질(electrolyte), 니트릴(nitrile), 플루오로알킬(fluoroalkyl)		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	KR 10-2018-0020226 A (바스프 에스이) 2018.02.27 청구항 1, 11; 단락 [0003], [0042], [0056], [0057], [0093], [0116]-[0119], [0150]	1-15
Y	KR 10-2018-0066724 A (주식회사 엔지화학) 2018.06.19 청구항 1, 2; 단락 [0037], [0138]	1-15
Y	CN 103570873 A (SHENZHEN CAPCHEM TECHNOLOGY CO., LTD.) 2014.02.12 청구항 1, 3; 단락 [0056], [0058]; 표 2	6-8
Y	KR 10-2017-0111745 A (주식회사 엔지화학) 2017.10.12 청구항 1-4, 8, 13	1-15
A	KR 10-2016-0080995 A (삼성에스디아이 주식회사 등) 2016.07.08 전체 문헌	1-15
A	US 2019-0115624 A1 (WU, M. M. 등) 2019.04.18 전체 문헌	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	
2022년01월24일 (24.01.2022)	2022년01월24일 (24.01.2022)	
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 10-2018-0020226 A	2018/02/27	CN 107787530 A	2018/03/09
		EP 3317911 A1	2018/05/09
		EP 3317911 B1	2019/05/15
		JP 2018-518816 A	2018/07/12
		US 2018-0175450 A1	2018/06/21
		WO 2016-207017 A1	2016/12/29
KR 10-2018-0066724 A	2018/06/19	CN 108886169 A	2018/11/23
		CN 108886169 B	2021/06/11
		EP 3419100 A1	2018/12/26
		EP 3419100 A4	2019/05/15
		EP 3419100 B1	2021/02/03
		KR 10-2101396 B1	2020/04/16
		PL 3419100 T3	2021/06/14
		US 10741878 B2	2020/08/11
		US 2019-0074545 A1	2019/03/07
		WO 2018-105970 A1	2018/06/14
CN 103570873 A	2014/02/12	CN 103570873 B	2016/04/13
		WO 2015-058480 A1	2015/04/30
KR 10-2017-0111745 A	2017/10/12	KR 10-2143100 B1	2020/08/10
KR 10-2016-0080995 A	2016/07/08	US 10707529 B2	2020/07/07
		US 2016-0190646 A1	2016/06/30
US 2019-0115624 A1	2019/04/18	CN 109155432 A	2019/01/04
		EP 3449524 A1	2019/03/06
		EP 3449524 A4	2019/10/30
		WO 2017-185283 A1	2017/11/02