

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구  
국제사무국

(43) 국제공개일  
2020년 5월 14일 (14.05.2020)

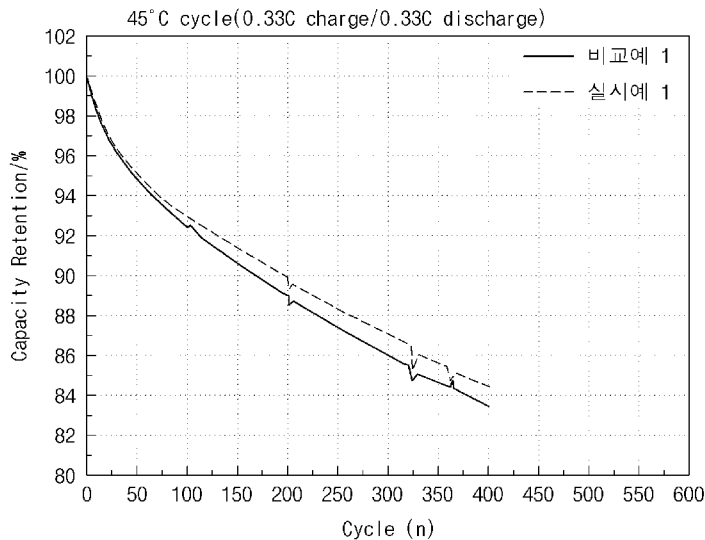


(10) 국제공개번호  
**WO 2020/096411 A1**

- (51) 국제특허분류: *H01M 10/0567* (2010.01) *H01M 4/38* (2006.01)  
*H01M 10/42* (2006.01) *H01M 4/48* (2010.01)  
*H01M 4/36* (2006.01) *H01M 10/052* (2010.01)  
*H01M 4/587* (2010.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2019/015159
- (22) 국제출원일: 2019년 11월 8일 (08.11.2019)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:  
10-2018-0137594 2018년 11월 9일 (09.11.2018) KR  
10-2019-0141681 2019년 11월 7일 (07.11.2019) KR
- (71) 출원인: 주식회사 엘지화학 (LG CHEM, LTD.) [KR/KR]; 07336 서울시 영등포구 여의대로 128, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 김현승 (KIM, Hyun Seung); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 이철
- 행 (LEE, Chul Haeng); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 안유하 (AN, Yu Ha); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 오정우 (OH, Jeong Woo); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR).
- (74) 대리인: 특허법인 태평양 (BAE, KIM & LEE IP GROUP); 06626 서울시 서초구 강남대로 343, 11층, Seoul (KR).
- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, 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 INCLUDING SAME

(54) 발명의 명칭: 리튬 이차전지용 비수성 전해액 및 이를 포함하는 리튬 이차전지



AA ... Capacity Retention %  
BB ... Cycle (n)  
CC ... 45°C cycle (0.33C charge/0.33C discharge)  
DD ... Comparative example 1  
EE ... Example 1

(57) Abstract: The present invention pertains to a non-aqueous electrolyte for a lithium secondary battery, and a lithium secondary battery including same. Specifically, the present invention pertains to: a non-aqueous electrolyte for a lithium secondary battery, the non-aqueous electrolyte containing a lithium salt, an organic solvent, a first additive, and a second additive, wherein the first additive is lithium 4,5-dicyano-2-(trifluoromethyl)imidazolid, and the second additive is tetravinylsilane; and a lithium secondary battery including the non-aqueous electrolyte.



WO 2020/096411 A1

SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

- (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

- 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

---

(57) 요약서: 본 발명은 리튬 이차전지용 비수성 전해액 및 이를 포함하는 리튬 이차전지에 관한 것으로, 구체적으로 리튬염; 유기 용매; 제1 첨가제 및 제2 첨가제를 포함하며, 상기 제1 첨가제는 리튬 4,5-디시아노-2-(트리플루오로메틸) 이미다졸리드이고, 상기 제2 첨가제는 테트라비닐실란인 것인 리튬 이차전지용 비수성 전해액 및 이를 포함하는 리튬 이차전지에 관한 것이다.

## 명세서

### 발명의 명칭: 리튬 이차전지용 비수성 전해액 및 이를 포함하는 리튬 이차전지

#### 기술분야

- [1] 관련 출원(들)과의 상호 인용
- [2] 본 출원은 2018년 11월 09일자 한국 특허 출원 제2018-0137594호 및 2019년 11월 07일자 한국 특허 출원 제2019-0141681호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국 특허 출원의 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.

[3]

[4] 기술분야

- [5] 본 발명은 리튬 이차전지용 비수 전해액 및 이를 포함하는 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] 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 대두하고 있다. 이차전지 기술 중에서도 이론적으로 에너지 밀도가 가장 높은 전지 시스템인 리튬 이온 전지가 각광을 받고 있으며, 현재 여러 디바이스에 적용되고 있다.
- [8] 최근 높은 에너지 밀도, 즉 고용량의 리튬 이차전지를 개발하기 위한 많은 연구가 행해져 왔고, 또한 상용화되어 널리 사용되고 있다.
- [9] 그 하나의 방법으로 리튬 이온 전지의 무게당 에너지를 개선하기 위하여 리튬 이차전지용 음극재를 흑연에 비하여 반응 전위가 크게 높지 않아 완성 전지의 작동 전압의 손실은 적으면서도 무게 당 용량은 큰 실리콘계 소재들이 적용되고 있다.
- [10] 그러나 실리콘계 소재의 경우 충방전시에 리튬과 실리콘이 합금화 반응을 할 때에, 활물질 자체의 부피 변화가 크고, 이러한 큰 부피 변화에 의해 실리콘 자체의 균열과 전기적으로 단락된 입자의 생성뿐만 아니라 전극 자체의 물리적 변화로 인하여 음극의 퇴화가 야기된다는 단점이 있다.
- [11] 즉, 실리콘의 작동 전위는 흑연에 비하여 약간 높은 전위를 가지기는 하나, 일반적인 리튬 이온 전지용 전해액인 카보네이트계 전해액의 전위창 밖에 존재하기 때문에, 실리콘계 음극 활물질 또한 흑연과 같이 음극 표면에 SEI (solid

electrolyte interphase) 막이 형성된다. 하지만, 충방전을 거치면서도 SEI 막이 비교적 안정적으로 유지되는 흑연계 음극 활물질과 달리 실리콘의 표면에 형성된 SEI 막은 활물질의 큰 부피 변화에 의한 SEI의 물리적 변화로 인하여 파괴되고, 이로 인하여 실리콘계 활물질에서는, 충방전시에 파괴되는 SEI 막으로 인하여 노출된 활물질 표면에서 전해질 분해가 지속적으로 발생하는 문제가 있다.

[12] 따라서, 실리콘계 음극재의 경우 음극 표면에 적합한 피막을 형성시켜 추가적인 전해질 분해 반응을 제어하는 것이 매우 중요한바, 전해질 조성물의 개발이 이를 달성할 수 있는 하나의 방안이 될 것이다.

[13] 선행기술문헌

[14] 한국 특허공개공보 제2017-0128238호

## 발명의 상세한 설명

### 기술적 과제

[15] 본 발명은 음극 표면 상에 안정한 피막을 형성할 수 있는 첨가제를 포함하는 리튬 이차전지용 비수성 전해액을 제공하고자 한다.

[16] 또한, 본 발명은 상기 리튬 이차전지용 비수성 전해액을 포함함으로써 고온 저장 특성 및 사이클 수명 특성이 향상된 리튬 이차전지를 제공하는 것이다.

### 과제 해결 수단

[17] 상기의 목적을 달성하기 위한 일실시예에서,

[18] 리튬염, 유기 용매, 제1 첨가제 및 제2 첨가제를 포함하며,

[19] 상기 제1 첨가제는 리튬 4,5-디시아노-2-(트리플루오로메틸)이미다졸리드 (lithium 4,5-dicyano-2-(trifluoromethyl)imidazolide, LiTDI)이고,

[20] 상기 제2 첨가제는 테트라비닐실란인 리튬 이차전지용 비수성 전해액을 제공한다.

[21] 또한, 본 발명의 일 실시예에서는 본 발명의 리튬 이차전지용 비수성 전해액, 양극, 음극 및 분리막을 포함하는 리튬 이차전지를 제공한다.

[22] 상기 음극은 실리콘계 음극활물질 및 탄소계 음극활물질을 포함할 수 있다.

### 발명의 효과

[23] 본 발명의 리튬 이차전지용 비수성 전해액은 음극 표면에 안정한 SEI 막을 형성할 수 있는 2종의 첨가제를 포함함으로써, 고온 저장 시 음극과 전해액의 부반응을 억제할 수 있는 리튬 이차전지용 비수성 전해액을 제공할 수 있다. 또한, 이를 포함함으로써, 고온 저장 특성 및 사이클 수명 특성이 향상된 리튬 이차전지를 제조할 수 있다.

### 도면의 간단한 설명

[24] 도 1은 본 발명의 실험예 1에 따른 실시예 1 및 비교예 1의 사이클 수명 특성 평가 결과를 나타낸 그래프이다.

[25] 도 2는 본 발명의 실험예 1에 따른 실시예 1 및 비교예 1의 방전 용량 유지율 및

저항 특성 평가 결과를 나타낸 그래프이다.

- [26] 도 3은 본 발명의 실험예 2에 따른 실시예 2 및 비교예 1의 사이클 수명 특성 평가 결과를 나타낸 그래프이다.
- [27] 도 4는 본 발명의 실험예 3에 따른 고온 저장 후 방전 용량 유지율 및 저항 특성 평가 결과를 나타낸 그래프이다.
- [28] 도 5는 본 발명의 실험예 3에 따른 고온 저장 후 발생된 가스 함량 측정 결과를 나타낸 그래프이다.
- [29] 도 6은 본 발명의 실험예 4에 따른 고온 저장 후 방전 용량 유지율 및 저항 특성 평가 결과를 나타낸 그래프이다.
- [30] 도 7은 본 발명의 실험예 5에 따른 초기 저항 평가 결과를 나타낸 그래프이다.
- [31] 도 8은 본 발명의 실험예 6에 따른 음극 표면의 SEI 막 형성 효과를 나타낸 그래프이다.
- [32] 도 9는 본 발명의 실험예 7에 따른 이차전지의 저항 평가 결과를 나타낸 그래프이다.

### 발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [33] 이하, 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.
- [34] 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.
- [35]
- [36] **리튬 이차전지용 비수성 전해액**
- [37] 구체적으로, 본 발명의 일 실시예에서는
- [38] 리튬염, 유기 용매, 제1 첨가제 및 제2 첨가제를 포함하며,
- [39] 상기 제1 첨가제는 리튬 4,5-디시아노-2-(트리플루오로메틸)이미다졸리드이고;
- [40] 상기 제2 첨가제는 테트라비닐실란인 것인 리튬 이차전지용 비수성 전해액을 제공한다.

[41]

#### (1) 리튬염

- [43] 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차전지용 비수성 전해액에 있어서, 상기 이온화 가능한 리튬염은 리튬 이차전지용 전해액에 통상적으로 사용되는 것들이 제한 없이 사용될 수 있으며, 예를 들어 상기 리튬염의 양이온으로  $\text{Li}^+$ 를 포함하고, 음이온으로는  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{N}(\text{CN})_2^-$ ,  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}^-$ ,  $\text{BF}_2\text{C}_2\text{O}_4^-$ ,  $\text{BC}_4\text{O}_8^-$ ,  $\text{PF}_4\text{C}_2\text{O}_4^-$ ,  $\text{PF}_2\text{C}_4\text{O}_8^-$ ,  $(\text{CF}_3)_2\text{PF}_4^-$ ,  $(\text{CF}_3)_3\text{PF}_3^-$ ,  $(\text{CF}_3)_4\text{PF}_2^-$ ,  $(\text{CF}_3)_5\text{PF}^-$ ,  $(\text{CF}_3)_6\text{P}^-$ ,  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ ,  $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$ ,  $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3^-$ ,  $\text{CF}_3\text{CO}_2^-$ ,  $\text{SbF}_6^-$ ,  $\text{AsF}_6^-$ ,  $\text{AlCl}_4^-$ ,  $\text{AlO}_4^-$ ,  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_3^-$ ,  $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ ,  $(\text{FSO}_2)_2\text{N}^-$ ,  $\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_3)_2\text{CO}^-$ ,  $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{CH}^-$ ,  $\text{CH}_3\text{SO}_3^-$ ,  $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_3^-$ ,  $\text{SCN}^-$

및  $(CF_3CF_2SO_2)_2N$ 로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 어느 하나를 들 수 있다. 구체적으로, 상기 리튬염은 LiCl, LiBr, LiI, LiBF<sub>4</sub>, LiClO<sub>4</sub>, LiPF<sub>6</sub>, LiB<sub>10</sub>Cl<sub>10</sub>, LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>, LiCH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>, LiCH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>, LiCF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>, LiAsF<sub>6</sub>, LiSbF<sub>6</sub>, LiAlCl<sub>4</sub> 및 LiAlO<sub>4</sub>로 이루어진 군으로부터 선택된 단일물 또는 2종 이상의 혼합물을 포함할 수 있고, 이들 외에도 리튬 이차전지의 전해액에 통상적으로 사용되는 LiFSI (lithium fluorosulfonyl imide, LiN(SO<sub>2</sub>F)<sub>2</sub>), LiTFSI (lithium (bis)trifluoromethanesulfonimide, LiN(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) 및 LiBETI (lithium bisperfluoroethanesulfonimide, LiN(SO<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)로 나타내는 리튬 이미드염과 같은 전해질염을 제한 없이 추가하여 사용할 수 있다. 구체적으로 전해질염은 LiPF<sub>6</sub>, LiBF<sub>4</sub>, LiCH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>, LiCF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>, LiCH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>, LiFSI, LiTFSI 및 LiBETI로 이루어진 군으로부터 선택된 단일물 또는 2종 이상의 혼합물을 포함할 수 있다. 다만, 상기 리튬염으로 혼합 첨가제로서 포함되는 LiDFP는 포함하지 않는다.

[44] 상기 리튬염은 통상적으로 사용 가능한 범위 내에서 적절히 변경할 수 있으나, 구체적으로 전해액 내에 0.1M 내지 3M, 구체적으로 0.8M 내지 2.5M로 포함될 수 있다. 만약, 상기 전해질염의 농도가 3M을 초과하는 경우 피막 형성 효과가 감소할 수 있다.

[45]

[46] (2) 유기용매

[47] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차전지용 비수성 전해액에 있어서, 상기 유기용매는 이차전지의 충방전 과정에서 산화 반응 등에 의한 분해가 최소화될 수 있고, 첨가제와 함께 목적하는 특성을 발휘할 수 있는 것이라면 그 종류에 제한이 없다. 예를 들면 카보네이트계 유기용매, 에테르계 유기용매, 에스테르계 유기용매, 또는 아미드계 유기용매 등을 각각 단독으로 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있다.

[48] 상기 유기용매 중 카보네이트계 유기용매는 환형 카보네이트계 유기용매 및 선형 카보네이트계 유기용매로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나 이상을 들 수 있다.

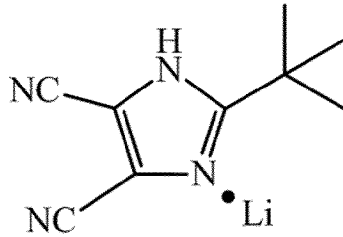
[49] 상기 환형 카보네이트계 유기용매는 고점도의 유기용매로서 유전율이 높아 전해질 내의 리튬염을 잘 해리시키는 용매로 알려져 있다. 이러한 환형 카보네이트계 유기용매는 구체적인 예로는 에틸렌 카보네이트(ethylene carbonate, EC), 1,2-부틸렌 카보네이트, 2,3-부틸렌 카보네이트, 1,2-펜틸렌 카보네이트, 2,3-펜틸렌 카보네이트, 비닐렌 카보네이트 및 플루오로에틸렌 카보네이트(FEC)로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물을 들 수 있고, 보다 구체적으로 에틸렌 카보네이트, 1,2-부틸렌 카보네이트, 2,3-부틸렌 카보네이트, 비닐렌 카보네이트 및 플루오로에틸렌 카보네이트(FEC)로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물을 들 수 있다.

[50] 또한, 상기 선형 카보네이트계 유기용매의 구체적인 예로는 디메틸

카보네이트(dimethyl carbonate, DMC), 디에틸 카보네이트(diethyl carbonate, DEC), 디프로필 카보네이트, 에틸메틸 카보네이트(EMC), 메틸프로필 카보네이트 및 에틸프로필 카보네이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물 등이 대표적으로 사용될 수 있으며, 보다 구체적으로 디메틸 카보네이트, 디에틸 카보네이트 및 디프로필 카보네이트, 에틸메틸 카보네이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물을 들 수 있다.

- [51] 상기 에테르계 유기용매로는 디메틸에테르, 디에틸에테르, 디프로필 에테르, 메틸에틸에테르, 메틸프로필 에테르 및 에틸프로필 에테르로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [52] 또한, 상기 에스테르계 유기용매는 선형 에스테르 화합물 및 환형 에스테르 화합물로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나 이상의 유기용매를 들 수 있다.
- [53] 상기 선형 에스테르 화합물은 그 구체적인 예로 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, 프로필 아세테이트, 메틸 프로피오네이트, 에틸 프로피오네이트, 프로필 프로피오네이트, 및 부틸 프로피오네이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물 등이 대표적으로 사용될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [54] 상기 환형 에스테르 화합물은 그 구체적인 예로  $\gamma$ -부티로락톤,  $\gamma$ -발레로락톤,  $\gamma$ -카프로락톤,  $\sigma$ -발레로락톤 및  $\epsilon$ -카프로락톤으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [55] 이때, 상기 환형 카보네이트계 유기용매와 디메틸 카보네이트 및 디에틸 카보네이트와 같은 저점도, 저유전율 선형 카보네이트계 유기용매 및/또는 상기 환형 카보네이트계 유기용매와 선형 에스테르계 화합물을 적당한 비율로 혼합하여 사용하는 경우, 보다 높은 전기 전도율을 갖는 비수성 전해액을 제조할 수 있다.
- [56] 상기 유기용매는 환형 카보네이트계 유기용매와 선형 카보네이트계 유기용매를 혼합하여 사용할 수 있으며, 상기 유기용매 중 환형 카보네이트계 유기용매:선형 카보네이트계 유기용매의 중량비는 10:90 내지 70:30일 수 있다.
- [57]
- [58] **(3) 제1 첨가제**
- [59] 본 발명의 리튬 이차전지용 비수성 전해액은 제1 첨가제로 하기 화학식 1로 표시되는 리튬 4,5-디시아노-2-(트리플루오로메틸)이미다졸리드를 포함할 수 있다.
- [60] [화학식 1]

[61]



[62]

[63] 상기 리튬 4,5-디시아노-2-(트리플루오로메틸)이미다졸리드는 음극의 초기 충전시에 발생하는 환원 반응을 통해 음극 표면에 안정적인 SEI 막을 형성시켜, 전지의 내구성 향상 및 고온 저장 특성을 향상시킬 수 있다.

[64] 상기 제1 첨가제는 비수성 전해액 전체 중량을 기준으로 0.05 중량% 내지 0.9 중량%, 구체적으로 0.1 중량% 내지 0.9 중량%로 포함될 수 있다.

[65] 리튬 이차전지용 비수성 전해액 중 첨가제의 함량은 양극, 음극의 반응 비표면적에 의해 결정될 수 있는데, 상기와 같이 제1 첨가제의 함량이 0.05 중량% 이상인 경우, 음극 표면에 안정적인 SEI 막을 형성할 수 있을 뿐만 아니라, 전해액과 음극과의 반응에 의한 전해액의 분해를 억제하여 가스 발생 저감 효과를 구현할 수 있는 등 첨가제에 따른 기대 효과를 충족할 수 있다. 또한, 첨가제의 함량이 0.9 중량% 이하인 경우, 가스 발생 효과를 개선할 수 있을 뿐만 아니라, 첨가제 과량 사용에 따른 부반응 및 이에 따른 저항 증가를 방지하면서, 전극 표면에 안정적인 SEI 막을 형성할 수 있다.

[66] 만약, 첨가제의 함량이 0.9 중량%를 초과하는 경우, 과량의 첨가제에 따라 가스 발생 효과는 보다 향상될 수 있으나, 지나치게 두꺼운 피막이 형성되어 초기 저항이 증가하고, 출력 열화가 발생할 수 있다.

[67]

[68] 전술한 바와 같이 상기 제1 첨가제는 음극 표면에 안정적인 SEI 막 형성에 작용하여 다른 물질과 양극의 반응을 저감시킴으로써, 전지의 내구성을 향상시킬 수 있다. 이에, 본 발명의 리튬 이차전지용 비수성 전해액은 상기 제1 첨가제와 함께 양극 피막 형성에 도움을 줄 수 있는 제2 첨가제를 더 포함할 수 있다. 즉, 본 발명의 리튬 이차전지용 비수성 전해액은 상기 제1 첨가제와 제2 첨가제를 함께 혼용함으로써, 양극 및 음극 표면에 보다 안정적이고 견고한 SEI 피막을 형성할 수 있어, 리튬 이차전지의 고온 저장 특성 및 수명 특성과 같은 전반적인 성능 향상을 도모할 수 있다

[69]

#### [70] (4) 제2 첨가제

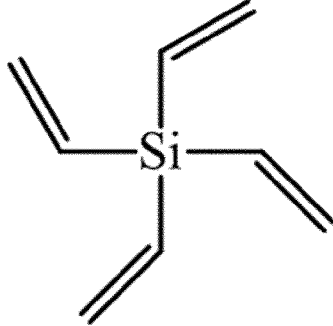
[71] 본 발명의 리튬 이차전지용 비수성 전해액은 제2 첨가제로 하기 화학식 2로 표시되는 테트라비닐실란 (TVS)을 포함할 수 있다.

[72] 상기 테트라비닐실란 (TVS)은 양극과 음극 표면에 물리적 흡착 및 전기화학적 반응을 통하여 견고한 SEI 막을 형성할 수 있다. 따라서, 비수성 전해액에 대한

양극 및 음극의 노출을 방지할 수 있으므로, 고온에서의 비수성 전해액과 전극의 부반응을 억제하고, 저항 증가를 방지하므로, 리튬 이차전지의 고온 저장 안정성을 향상시킬 수 있다.

[73] [화학식 2]

[74]



[75]

[76] 한편, 상기 1 첨가제 및 제2 첨가제는 SEI 막 형성 효과 개선과, 저온 고율방전 특성, 고온 안정성, 과충전 방지, 고온 부풀음 개선 효과 등을 구현하기 위하여 그 혼합비를 적절히 조절하여 사용할 수 있는데, 구체적으로 1:0.1 내지 1:1, 보다 구체적으로 1:0.2 내지 1:1의 중량비로 혼합하여 사용할 수 있다.

[77] 이때, 상기 제1 첨가제 1 중량에 대한 상기 제2 첨가제의 중량비가 1 중량비를 초과하는 경우, 과량의 제2 첨가제에 의해 두꺼운 피막이 형성되어 전지 저항이 증가하고, 사이클 수명 특성이 저하될 수 있다. 또한, 제2 첨가제의 중량비가 0.1 미만인 경우, 가스 발생 저감 효과 및 SEI 막 형성 효과가 미미할 수 있다.

[78]

[79] 일반적으로 음극 활물질로 실리콘계 활물질을 사용하는 경우, 초기 충방전 시 흑연과 같이 음극 표면에 SEI (solid electrolyte interphase) 막이 형성하지만, 지속적인 충방전 동안 실리콘계 음극 활물질의 부피 변화에 의해 SEI 막이 파괴된다. 이러한 SEI 막 붕괴는 음극 표면을 노출시키고, 노출된 음극 표면은 전해액과 반응하면서 지속적인 부반응을 야기한다.

[80] 더욱이, 이러한 부반응은 계속적으로 기체를 발생시키게 되는데, 이때 생성되는 주요 기체들은 CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 등으로서, 음극활물질의 종류에 따라 달라지며, 그 종류에 관계없이 지속적인 기체 발생은 리튬 이온전지의 전지 내부 압력을 상승시켜 전지 두께를 팽창시키는 원인이 된다.

[81] 따라서, 본 발명에서는 비수성 전해액 제조 시에 제1 첨가제와 제2 첨가제를 상술한 바와 같은 비율로 혼합하여 사용함으로써, 음극 표면에 보다 견고하고 안정한 SEI 막을 형성하고자 한다.

[82] 이렇게 형성된 안정한 SEI 막은 불안정한 SEI 막 형성으로 인하여 발생할 수 있는 전지의 열화를 제어하여, 전지의 열화 거동을 억제할 수 있다.

[83]

[84] (5) 부가적 첨가제

- [85] 한편, 본 발명의 비수성 전해액은 상기 혼합 첨가제와 함께 사용되어 상기 혼합 첨가제가 발현하는 효과와 더불어 초기저항을 크게 증가시키지 않으면서, 음극 및 양극 표면에 안정한 피막을 형성하거나, 비수성 전해액 내 용매의 분해를 억제하고, 리튬 이온의 이동성을 향상시키는 보완제 역할을 할 수 있는 부가적 첨가제를 추가로 포함할 수 있다.
- [86] 이러한 첨가제는 양극 및 음극 표면에 안정한 피막을 형성할 수 있는 첨가제라면 특별히 제한하지 않는다.
- [87] 이러한 부가적 첨가제는 그 대표적인 예로 포스페이트계 화합물, 설파이트계 화합물, 설폰계 화합물, 설페이트계 화합물, 설톤계 화합물, 할로겐 치환된 카보네이트계 화합물, 니트릴계 화합물, 보레이트계 화합물, 및 리튬염계 화합물로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나 이상을 포함할 수 있다.
- [88] 상기 포스페이트계 화합물은 양극과 음극 표면에서 전기 화학적으로 분해되어 SEI 막 형성에 도움을 주는 성분으로, 이를 통하여 이차전지의 장기적인 사이클 수명 특성 향상 효과를 구현할 수 있다. 이러한 포스페이트계 화합물로는 그 대표적인 예로 리튬 디플루오로(비스옥살라토)포스페이트, 리튬 디플루오로포스페이트, 테트라메틸 트리메틸 실릴 포스페이트, 트리메틸 실릴포스파이트, 트리스(2,2,2-트리플루오로에틸) 포스페이트 및 트리스(2,2,2-트리플루오로에틸) 포스파이트로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 화합물을 들 수 있으며, 구체적으로 리튬 디플루오로포스페이트를 포함할 수 있다.
- [89] 상기 포스페이트계 화합물:제1 첨가제는 2:1 내지 5:1의 중량비로 포함될 수 있다.
- [90] 만약, 상기 포스페이트계 화합물의 함량비가 5를 초과하면 첨가제 과다 사용으로 인한 전지 내부 저항이 증가하기 때문에 사이클 수명 특성이 저하되고, 2 미만인 경우, SEI 막 형성 시 안정화 효과가 미미하여, 고온 저장 특성 및 사이클 수명 특성이 저하될 수 있다.
- [91] 상기 설파이트계 화합물로는 에틸렌 설파이트, 메틸 에틸렌 설파이트, 에틸 에틸렌 설파이트, 4,5-디메틸 에틸렌 설파이트, 4,5-디에틸 에틸렌 설파이트, 프로필렌 설파이트, 4,5-디메틸 프로필렌 설파이트, 4,5-디에틸 프로필렌 설파이트, 4,6-디메틸 프로필렌 설파이트, 4,6-디에틸 프로필렌 설파이트, 및 1,3-부틸렌 글리콜 설파이트로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 화합물을 들 수 있으며, 비수성 전해액 전체 중량을 기준으로 3중량% 이하로 포함될 수 있다.
- [92] 상기 설폰계 화합물로는 디비닐설펜, 디메틸 설펜, 디에틸 설펜, 메틸에틸 설펜, 및 메틸비닐 설펜으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 화합물을 들 수 있으며, 비수성 전해액 전체 중량을 기준으로 3중량% 이하로 포함될 수 있다.
- [93] 상기 설페이트계 화합물은 에틸렌 설페이트(Ethylene Sulfate; Esa), 트리메틸렌설페이트 (Trimethylene sulfate; TMS), 또는 메틸트리메틸렌설페이트

(Methyl trimethylene sulfate; MTMS)을 들 수 있으며, 비수성 전해액 전체 중량을 기준으로 3중량% 이하로 포함될 수 있다.

- [94] 상기 설톤계 화합물은 1,3-프로판 설톤(PS), 1,4-부탄 설톤, 에텐설톤, 1,3-프로펜 설톤(PRS), 1,4-부텐 설톤 및 1-메틸-1,3-프로펜 설톤으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나 이상의 화합물을 들 수 있으며, 이는 비수성 전해액 전체 중량을 기준으로 0.3중량% 내지 5중량%, 구체적으로 1 중량% 내지 5 중량%로 포함될 수 있다. 상기 비수성 전해액 중에 설톤계 화합물의 함량이 5중량%를 초과하는 경우, 전극 표면에 지나치게 두꺼운 피막이 형성되어 저항 증가와 출력 열화가 발생할 수 있고, 비수성 전해액 중 과량의 첨가제의 의한 저항이 증가되어, 출력 특성이 열화될 수 있다.
- [95] 상기 할로젠 치환된 카보네이트계 화합물은 플루오로에틸렌 카보네이트(FEC))를 들 수 있으며, 비수성 전해액 전체 중량을 기준으로 5중량% 이하로 포함할 수 있다. 상기 비수성 전해액 중에 할로젠 치환된 카보네이트계 화합물의 함량이 5중량%를 초과하는 경우, 셀 팽윤 성능이 열화될 수 있다.
- [96] 또한, 상기 니트릴계 화합물은 숙시노니트릴(SN), 아디포니트릴(Adn), 아세토니트릴, 프로피오니트릴, 부티로니트릴, 발레로니트릴, 카프릴로니트릴, 헵탄니트릴, 사이클로펜탄 카보니트릴, 사이클로헥산 카보니트릴, 2-플루오로벤조니트릴, 4-플루오로벤조니트릴, 다이플루오로벤조니트릴, 트리플루오로벤조니트릴, 페닐아세토니트릴, 2-플루오로페닐아세토니트릴, 및 4-플루오로페닐아세토니트릴로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나 이상의 화합물을 들 수 있다.
- [97] 상기 보레이트계 화합물은 리튬 옥살릴디플루오로보레이트를 들 수 있으며, 비수성 전해액 전체 중량을 기준으로 3중량% 이하로 포함될 수 있다.
- [98] 상기 리튬염계 화합물은 상기 비수성 전해액에 포함되는 리튬염과 상이한 화합물로서,  $\text{LiPO}_2\text{F}_2$ ,  $\text{LiODFB}$ ,  $\text{LiBOB}$ (리튬 비스옥살레이트보레이트( $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ ) 및  $\text{LiBF}_4$ 로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 화합물을 들 수 있으며, 비수성 전해액 전체 중량을 기준으로 3중량% 이하로 포함할 수 있다.
- [99] 상기 첨가제들은 2 종 이상이 혼합되어 포함될 수 있으며, 첨가제들의 전체 함량은 비수성 전해액 전체 중량을 기준으로 20중량% 이하, 구체적으로 10 중량% 이하로 포함될 수 있다. 상기 첨가제들의 함량이 20중량%를 초과하면 전지의 충방전시 비수성 전해액 내의 부반응이 과도하게 발생할 가능성이 있을 뿐만 아니라, 고온에서 충분히 분해되지 못하여, 상온에서 비수성 전해액 내에서 미반응물 또는 석출된 채로 존재하고 있을 수 있으며, 이에 따라 이차전지의 수명 또는 저항특성이 저하될 수 있다.

[100]

[101] 리튬 이차전지

[102] 또한, 본 발명에서는 전술한 비수성 전해액을 포함하는 리튬 이차전지를 제공할 수 있다.

- [103] 상기 리튬 이차전지는 양극 활물질을 포함하는 양극, 음극 활물질을 포함하는 음극, 상기 양극 및 음극 사이에 개재된 분리막 및 전술한 비수성 전해액을 포함한다.
- [104] 구체적으로, 본 발명의 리튬 이차전지는 양극, 음극 및 양극과 음극 사이에 선택적으로 개재된 분리막이 순차적으로 적층되어 이루어진 전극조립체에 본 발명의 비수성 전해액을 주입하여 제조할 수 있다. 이때, 전극조립체를 이루는 양극, 음극 및 분리막은 리튬 이차전지 제조에 통상적으로 사용되던 것들이 모두 사용될 수 있다.
- [105] 상기 본 발명의 리튬 이차전지를 구성하는 양극 및 음극은 통상적인 방법으로 제조되어 사용될 수 있다.
- [106]
- [107] **(1) 양극**
- [108] 먼저, 상기 양극은 양극 집전체 상에 양극 합제층을 형성하여 제조할 수 있다. 상기 양극 합제층은 양극활물질, 바인더, 도전재 및 용매 등을 포함하는 양극 슬러리를 양극 집전체 상에 코팅한 후, 건조 및 압연하여 형성할 수 있다.
- [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, 구체적으로는 코발트, 망간, 니켈 또는 알루미늄과 같은 1종 이상의 금속과 리튬을 포함하는 리튬 복합금속 산화물을 포함할 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 리튬 복합금속 산화물은 리튬-망간계 산화물(예를 들면,  $\text{LiMnO}_2$ ,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  등), 리튬-코발트계 산화물(예를 들면,  $\text{LiCoO}_2$  등), 리튬-니켈계 산화물(예를 들면,  $\text{LiNiO}_2$  등), 리튬-니켈-망간계 산화물(예를 들면,  $\text{LiNi}_{1-Y}\text{Mn}_Y\text{O}_2$  (여기에서,  $0 < Y < 1$ ) 또는  $\text{LiMn}_{2-Z}\text{Ni}_Z\text{O}_4$  (여기에서,  $0 < Z < 2$ ) 등), 리튬-니켈-코발트계 산화물(예를 들면,  $\text{LiNi}_{1-Y1}\text{Co}_{Y1}\text{O}_2$  (여기에서,  $0 < Y1 < 1$ ) 등), 리튬-망간-코발트계 산화물(예를 들면,  $\text{LiCo}_{1-Y2}\text{Mn}_{Y2}\text{O}_2$  (여기에서,  $0 < Y2 < 1$ ) 또는  $\text{LiMn}_{2-Z1}\text{Co}_{Z1}\text{O}_4$  (여기에서,  $0 < Z1 < 2$ ) 등), 리튬-니켈-망간-코발트계 산화물(예를 들면,  $\text{Li}(\text{Ni}_p\text{Co}_q\text{Mn}_{r1})\text{O}_2$  (여기에서,  $0 < p < 1, 0 < q < 1, 0 < r1 < 1, p+q+r1=1$ ) 또는  $\text{Li}(\text{Ni}_{p1}\text{Co}_{q1}\text{Mn}_{r2})\text{O}_4$  (여기에서,  $0 < p1 < 2, 0 < q1 < 2, 0 < r2 < 2, p1+q1+r2=2$ ) 등), 또는 리튬-니켈-코발트-전이금속(M) 산화물(예를 들면,  $\text{Li}(\text{Ni}_{p2}\text{Co}_{q2}\text{Mn}_{r3}\text{M}_{s2})\text{O}_2$  (여기에서, M은 Al, Fe, V, Cr, Ti, Ta, Mg 및 Mo로 이루어지는 군으로부터 선택되고,  $p2, q2, r3$  및  $s2$ 는 각각 자립적인 원소들의 원자분율로서,  $0 < p2 < 1, 0 < q2 < 1, 0 < r3 < 1, 0 < s2 < 1, p2+q2+r3+s2=1$ 이다) 등) 등을 들 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 화합물이 포함될 수 있다.
- [111] 이중에서도 전지의 용량 특성 및 안정성을 높일 수 있다는 점에서 상기 리튬 복합금속 산화물은  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiMnO}_2$ ,  $\text{LiNiO}_2$ , 리튬 니켈망간코발트 산화물 (예를

들면  $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ ,  $\text{Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$ ,  $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$ ,  $\text{Li}(\text{Ni}_{0.7}\text{Mn}_{0.15}\text{Co}_{0.15})\text{O}_2$  및  $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1})\text{O}_2$  등), 또는 리튬 니켈코발트알루미늄 산화물(예를 들면,  $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05})\text{O}_2$  등) 동일 수 있다.

- [112] 상기 양극 활물질은 양극 슬러리 중 고형분의 전체 중량을 기준으로 80 중량% 내지 99.5 중량%, 구체적으로 85 중량% 내지 95 중량%로 포함될 수 있다. 이때, 상기 양극 활물질의 함량이 80 중량% 이하인 경우 에너지 밀도가 낮아져 용량이 저하될 수 있다.
- [113] 상기 바인더는 활물질과 도전재 등의 결합과 집전체에 대한 결합에 조력하는 성분으로서, 통상적으로 양극 슬러리 중 고형분의 전체 중량을 기준으로 1 내지 30 중량%로 첨가된다. 상기 바인더가 1 중량% 미만이면 전극활물질과 집전체와의 접착력이 불충분해질 수 있으며, 30 중량부% 초과하면 접착력은 향상되지만 그만큼 전극활물질의 함량이 감소하여 전지 용량이 낮아질 수 있다.
- [114] 이러한 바인더의 예로는, 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF), 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로오즈(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로오즈, 재생 셀룰로오즈, 폴리비닐피롤리돈, 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌-디엔 테르 폴리머(EPDM), 술폰화 EPDM, 스티렌-부타디엔 고무, 불소 고무, 다양한 공중합체 등을 들 수 있다.
- [115] 또한, 상기 도전재는 양극 슬러리 중 고형분의 전체 중량을 기준으로 1 내지 20 중량%로 첨가될 수 있다.
- [116] 이러한 도전재는 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 카본블랙, 아세틸렌 블랙(또는 덴카 블랙), 케첸 블랙, 채널 블랙, 퍼니스 블랙, 램프 블랙, 또는 서멀 블랙 등의 탄소 분말; 결정구조가 매우 발달된 천연 흑연, 인조흑연, 또는 그라파이트 등의 흑연 분말; 탄소 섬유나 금속 섬유 등의 도전성 섬유; 불화 카본, 알루미늄, 니켈 분말 등의 금속 분말; 산화아연, 티탄산 칼륨 등의 도전성 위스커; 산화티탄 등의 도전성 금속 산화물; 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 소재 등이 사용될 수 있다.
- [117] 상기 용매는 NMP(N-methyl-2-pyrrolidone), 디메틸설폭사이드(dimethyl sulfoxide, DMSO), 이소프로필 알코올(isopropyl alcohol), N-메틸피롤리돈(NMP), 아세톤(acetone) 또는 물 등을 단독 또는 이들을 혼합하여 사용할 수 있다. 상기 용매의 사용량은 슬러리의 도포 두께, 제조 수율, 점도 등을 고려하여 적절하게 조절될 수 있으며, 예를 들면, 양극 활물질, 및 선택적으로 바인더 및 도전재를 포함하는 슬러리 중의 고형분 농도가 10 중량% 내지 70 중량%, 바람직하게 20 중량% 내지 60 중량%가 되도록 포함될 수 있다.

[118]

[119] **(2) 음극**

[120] 또한, 상기 음극은 음극 집전체 상에 음극 합제층을 형성하여 제조할 수 있다. 상기 음극 합제층은 음극 집전체 상에 음극활물질, 바인더, 도전재 및 용매 등을

포함하는 슬러리를 코팅한 후, 건조 및 압연하여 형성할 수 있다.

- [121] 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.
- [122] 상기 음극활물질은 리튬을 도프 및 탈도프할 수 있는 실리콘계 음극활물질과 리튬 이온을 가역적으로 인터칼레이션/디인터칼레이션할 수 있는 탄소계 음극활물질을 포함할 수 있다.
- [123] 상기 리튬을 도프 및 탈도프할 수 있는 실리콘계 음극 활물질로는 Si, SiO<sub>x</sub> (0<x≤2) 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)으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나 이상을 들 수 있다.
- [124] 또한 상기 리튬 이온을 가역적으로 인터칼레이션/디인터칼레이션할 수 있는 탄소계 음극활물질로는, 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, 인조 흑연 또는 그래파이트 등의 흑연계 탄소를 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.
- [125] 이때, 상기 실리콘계 음극활물질:탄소계 음극활물질은 5:95 내지 50:50 중량비, 구체적으로 20:80 내지 40:60 중량비, 더욱 구체적으로 30:70 중량비로 포함될 수 있다.
- [126] 상기 함량 범위를 만족하는 음극 활물질은 우수한 용량 특성을 확보하는 동시에, 상온 수명 특성 및 고온 수명특성을 확보할 수 있다.
- [127] 또한, 상기 음극 활물질은 실리콘계 음극활물질 및 탄소계 음극 활물질 외에도 리튬을 도프 및 탈도프할 수 있는 주석계 물질, 리튬 금속, 금속 또는 이들 금속과 리튬의 합금, 금속 복합 산화물 및 전이 금속 산화물로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나 이상을 추가로 포함할 수도 있다.
- [128] 상기 주석계 물질은 그 대표적인 예로 Sn, SnO<sub>2</sub>, 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 SiO<sub>2</sub>를 혼합하여 사용할 수도 있다. 이때, 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.

- [129] 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.
- [130] 상기 금속 복합 산화물로는  $PbO$ ,  $PbO_2$ ,  $Pb_2O_3$ ,  $Pb_3O_4$ ,  $Sb_2O_3$ ,  $Sb_2O_4$ ,  $Sb_2O_5$ ,  $GeO$ ,  $GeO_2$ ,  $Bi_2O_3$ ,  $Bi_2O_4$ ,  $Bi_2O_5$ ,  $Li_xFe_2O_3(0 \leq x \leq 1)$ ,  $Li_xWO_2(0 \leq x \leq 1)$ , 및  $Sn_xMe_{1-x}Me'_yO_z$  (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.
- [131] 상기 전이 금속 산화물로는 리튬 함유 티타늄 복합 산화물(LTO), 바나듐 산화물, 리튬 바나듐 산화물 등을 들 수 있다.
- [132] 상기 음극 활물질은 음극 슬러리 중 고형분의 전체 중량을 기준으로 80 중량% 내지 99중량%로 포함될 수 있다.
- [133] 상기 바인더는 도전제, 활물질 및 집전체 간의 결합에 조력하는 성분으로서, 통상적으로 음극 슬러리 중 고형분의 전체 중량을 기준으로 1 내지 30 중량%로 첨가된다. 이러한 바인더의 예로는, 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF), 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로우즈(CMC), 전분, 폴리(아크릴산 나트륨)-폴리비닐알코올(poly (acrylic acid sodium)/polyvinyl alcohol 혼용, NaPAA-PVA), 히드록시프로필셀룰로우즈, 재생 셀룰로우즈, 폴리비닐피롤리돈, 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌-디엔 폴리머(EPDM), 술폰화-EPDM, 스티렌-부타디엔 고무, 불소 고무, 이들의 다양한 공중합체 등을 들 수 있다.
- [134] 상기 도전제는 음극 활물질의 도전성을 더욱 향상시키기 위한 성분으로서, 음극 슬러리 중 고형분의 전체 중량을 기준으로 1 내지 20 중량%로 첨가될 수 있다. 이러한 도전제는 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 카본블랙, 아세틸렌 블랙(또는 덴카 블랙), 케첸 블랙, 채널 블랙, 퍼니스 블랙, 램프 블랙, 또는 서멀 블랙 등의 탄소 분말; 결정구조가 매우 발달된 천연 흑연, 인조흑연, 또는 그라파이트 등의 흑연 분말; 탄소 섬유나 금속 섬유 등의 도전성 섬유; 불화 카본, 알루미늄, 니켈 분말 등의 금속 분말; 산화아연, 티탄산 칼륨 등의 도전성 위스커; 산화티탄 등의 도전성 금속 산화물; 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 소재 등이 사용될 수 있다.
- [135] 상기 용매는 물 또는 NMP, 알코올 등의 유기용매를 포함할 수 있으며, 상기 음극 활물질 및 선택적으로 바인더 및 도전제 등을 포함할 때 바람직한 점도가 되는 양으로 사용될 수 있다. 예를 들면, 음극 활물질, 및 선택적으로 바인더 및 도전제를 포함하는 슬러리 중의 고형분 농도가 50 중량% 내지 75 중량%, 바람직하게 50 중량% 내지 65 중량%가 되도록 포함될 수 있다.

[136]

[137] (3) 분리막

[138] 또한, 상기 분리막은 양 전극의 내부 단락을 차단하고 전해질을 함침하는 역할을 하는 것으로, 고분자 수지, 충전제 및 용매를 혼합하여 분리막 조성물을 제조한 다음, 상기 분리막 조성물을 전극 상부에 직접 코팅 및 건조하여 분리막 필름을 형성하거나, 상기 분리막 조성물을 지지체 상에 캐스팅 및 건조된 후, 상기 지지체로부터 박리된 분리막 필름을 전극 상부에 라미네이션하여 형성할 수 있다.

[139] 상기 분리막은 통상적으로 사용되는 다공성 고분자 필름, 예를 들어 에틸렌 단독중합체, 프로필렌 단독중합체, 에틸렌/부텐 공중합체, 에틸렌/헥센 공중합체 및 에틸렌/메타크릴레이트 공중합체 등과 같은 폴리올레핀계 고분자로 제조한 다공성 고분자 필름을 단독으로 또는 이들을 적층하여 사용할 수 있으며, 또는 통상적인 다공성 부직포, 예를 들어 고용점의 유리 섬유, 폴리에틸렌테레프탈레이트 섬유 등으로 된 부직포를 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[140] 이때, 상기 다공성 분리막의 기공 직경은 일반적으로 0.01 내지 50 $\mu\text{m}$ 이고, 기공도는 5 내지 95%일 수 있다. 또한, 상기 다공성 분리막의 두께는 일반적으로 5 내지 300 $\mu\text{m}$  범위일 수 있다.

[141] 본 발명의 리튬 이차전지의 외형은 특별한 제한이 없으나, 캔을 사용한 원통형, 각형, 파우치(pouch)형 또는 코인(coin)형 등이 될 수 있다.

[142]

[143] 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.

[144]

[145] 실시예

[146] 실시예 1.

[147] (비수성 전해액 제조)

[148] 에틸렌 카보네이트(EC):에틸메틸 카보네이트(EMC)를 30:70 부피비로 혼합한 다음,  $\text{LiPF}_6$ 가 0.7 M 및  $\text{LiFSI}$ 가 0.3 M가 되도록 용해시켜 비수성 유기용매를 제조하였다. 상기 비수성 유기용매 90.7g에 제1 첨가제인 리튬 4,5-디시아노-2-(트리플루오로메틸)이미다졸리드(Aldrich 사 제조, CAS: 761441-54-7) 0.5 g, 제2 첨가제인 테트라비닐실란 0.1 g, 부가적 첨가제인 리튬 디플루오르 포스페이트 1.0 g 에틸렌 설포네이트 1.0 g, 1,3-프로판 설통 0.5 g 및  $\text{LiBF}_4$  0.2 g, 플루오르 벤젠 6.0 g을 첨가하여 리튬 이차전지용 비수성 전해액을 제조하였다.

[149]

[150] (전극조립체 제조)

[151] 양극 활물질로 ( $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ ; NCM) 도전재로 카본 블랙(carbon black) 및 바인더로 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  $12\mu\text{m}$  두께의 양극 집전체인 알루미늄(Al) 박막에 도포 및 건조한 후, 롤 프레스(roll press)를 실시하여 양극을 제조하였다.

[152] 음극 활물질 (SiO:그라파이트 = 5:95 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  $6\mu\text{m}$  두께의 음극 집전체인 구리(Cu) 박막에 도포 및 건조한 후, 롤 프레스(roll press)를 실시하여 음극을 제조하였다.

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

[154]

[155] (이차전지 제조)

[156] 전지 케이스 내에 상기 조립된 전극조립체를 수납하고, 상기 비수성 전해액을 주입하여 파우치형 리튬 이차전지를 제조하였다.

[157]

[158] 실시예 2.

[159] 비수성 유기용매 91.0g에 제1 첨가제인 리튬 4,5-디시아노-2-(트리플루오로메틸)이미다졸리드 0.2g, 제2 첨가제인 테트라비닐실란 0.1g 및 부가적 첨가제인 리튬 디플루오르 포스페이트 1.0 g 에틸렌 설포네이트 1.0 g, 1,3-프로판 설통 0.5 g 및  $\text{LiBF}_4$  0.2 g, 플루오르 벤젠 6.0 g을 첨가하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로 비수성 전해액 및 이를 포함하는 파우치형 리튬 이차전지를 제조하였다.

[160]

[161] 실시예 3.

[162] (비수성 전해액 제조)

[163] 비수성 유기용매 98.4 g에 제1 첨가제인 리튬 4,5-디시아노-2-(트리플루오로메틸)이미다졸리드 0.5 g, 제2 첨가제인 테트라비닐실란 0.1 g 및 부가적 첨가제인 리튬 디플루오르 포스페이트 1.0 g을 첨가하여 리튬 이차전지용 비수성 전해액을 제조하였다.

[164]

[165] (음극 제조)

[166] 음극 활물질 (SiO:그라파이트 = 30:70 중량비), 바인더인 폴리(아크릴산 나트륨)-폴리비닐알코올, 도전재인 카본 블랙(carbon black)을 95:3.5:1.5

중량비로 용매인 물에 첨가하여 음극 혼합물 슬러리를 제조하였다. 상기 음극 혼합물 슬러리를 두께가 6 $\mu$ m의 음극 집전체인 구리(Cu) 박막에 도포 및 건조한 후, 롤 프레스(roll press)를 실시하여 음극을 제조하였다.

[167]

[168] (전극조립체 제조)

[169] 상기 제조된 음극과 무기물 입자( $Al_2O_3$ )가 도포된 폴리올레핀계 다공성 분리막 및 상기 실시예 1에서 제조된 양극을 순차적으로 적층하여 전극조립체를 제조하였다.

[170]

[171] (이차전지 제조)

[172] 전지 케이스 내에 상기 조립된 전극조립체를 수납하고, 상기 비수성 전해액을 주액하여 파우치형 리튬 이차전지를 제조하였다.

[173]

[174] 실시예 4.

[175] 비수성 유기용매 90.1g에 제1 첨가제인 리튬 4,5-디시아노-2-(트리플루오로메틸)이미다졸리드 1.0g, 제2 첨가제인 테트라비닐실란 0.2g 및 부가적 첨가제인 리튬 디플루오르 포스페이트 1.0 g 에틸렌 설포네이트 1.0 g, 1,3-프로판 설통 0.5 g 및  $LiBF_4$  0.2 g, 플루오르 벤젠 6.0 g을 첨가하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로 리튬 이차전지용 비수성 전해액 및 이를 포함하는 파우치형 리튬 이차전지를 제조하였다.

[176]

[177] 비교예 1.

[178] 비수성 유기용매 91.2g에 제1 첨가제는 포함하지 않고, 제2 첨가제인 테트라비닐실란 0.1g 및 부가적 첨가제인 리튬 디플루오르 포스페이트 1.0 g 에틸렌 설포네이트 1.0 g, 1,3-프로판 설통 0.5 g 및  $LiBF_4$  0.2 g, 플루오르 벤젠 6.0 g을 첨가하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로 리튬 이차전지용 비수성 전해액 및 이를 포함하는 파우치형 리튬 이차전지를 제조하였다.

[179]

[180] 비교예 2

[181] (비수성 전해액 제조)

[182] 비수성 유기용매 90.7g에 리튬 옥사릴디플루로오로보레이트 (lithium oxalyldifluoroborate, LiODFB) 0.5 g, 제2 첨가제인 테트라비닐실란 0.1 g, 부가적 첨가제인 리튬 디플루오르 포스페이트 1.0 g 에틸렌 설포네이트 1.0 g, 1,3-프로판 설통 0.5 g 및  $LiBF_4$  0.2 g, 플루오르 벤젠 6.0 g을 첨가하여 리튬 이차전지용 비수성 전해액을 제조하였다.

[183]

[184] (이차전지 제조)

[185] 상기 비수성 전해액을 사용하는 것을 제외하고는 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로 파우치형 리튬 이차전지를 제조하였다.

[186]

[187] **비교예 3**

[188] (비수성 전해액 제조)

[189] 비수성 유기용매 90.7g에 리튬 비스(옥살라토)보레이트 (lithium bis(oxalato)borate, LiBOB) 0.5 g, 제2 첨가제인 테트라비닐실란 0.1 g, 부가적 첨가제인 리튬 디플루오르 포스페이트 1.0 g 에틸렌 설포네이트 1.0 g, 1,3-프로판 설통 0.5 g 및 LiBF<sub>4</sub> 0.2 g, 플루오르 벤젠 6.0 g을 첨가하여 리튬 이차전지용 비수성 전해액을 제조하였다.

[190]

[191] (이차전지 제조)

[192] 상기 비수성 전해액을 사용하는 것을 제외하고는 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로 파우치형 리튬 이차전지를 제조하였다.

[193]

[194] **참고예.**

[195] (음극 제조)

[196] 음극 활물질 (그래파이트), 바인더인 SBR-CMC, 도전제인 카본 블랙(carbon black)을 95:3.5:1.5 중량비로 용매인 물에 첨가하여 음극 혼합물 슬러리를 제조하였다. 상기 음극 혼합물 슬러리를 두께가 6 $\mu$ m의 음극 집전체인 구리(Cu) 박막에 도포 및 건조한 후, 롤 프레스(roll press)를 실시하여 음극을 제조하였다.

[197]

[198] (이차전지 제조)

[199] 상기 제조된 음극을 사용하는 것을 제외하고는 상기 실시예 3과 마찬가지로의 방법으로 파우치형 리튬 이차전지를 제조하였다.

[200]

[201] **실험예**

[202] **실험예 1. 사이클 수명 특성 실험(1)**

[203] 상기 실시예 1에서 제조된 리튬 이차전지와 비교예 1에서 제조된 이차전지를 각각 0.1C rate로 정전류(CC) 조건에서 활성화한 후, 디가스를 진행하였다.

[204] 이어서, 25°C에서 정전류-정전압(CC-CV) 충전 조건으로 4.20V까지 0.33C rate로 CC 조건에서 충전한 다음 0.05C current cut을 진행하였고, CC 조건으로 2.5V까지 0.33C rate로 방전을 하였다. 상기 충방전을 1 사이클로 하여 3 사이클을 진행하였다.

[205] 그 다음, 45°C에서 정전류-정전압(CC-CV) 충전 조건으로 4.20V까지 0.33 C rate로 CC 조건에서 충전한 다음 0.05 C current cut을 진행하였고, CC 조건으로 2.5V까지 0.33 C으로 방전하였다. 상기 충방전을 1 사이클로 하여,

고온(45°C)에서 400 사이클 충방전을 실시하였다.

[206] 이때, 100 사이클 마다 PNE-0506 충방전기(제조사: (주)PNE 솔루션, 5V, 6A)를 사용하여 용량을 측정하고, 이를 하기 식 (1)에 대입하여 용량 유지율(capacity retention)을 산출한 후, 그 결과를 도 1에 나타내었다.

[207] 식 (1): 용량 유지율(%)=(100 사이클마다의 용량/1 사이클 후 용량)×100

[208]

[209] 또한, 100 사이클 마다 PNE-0506 충방전기(제조사: (주)PNE 솔루션, 5V, 6A)를 사용하여 방전 용량을 측정하고, 이를 하기 식 (2)에 대입하여 방전 용량 유지율(discharge capacity retention)을 측정하고, 그 결과를 도 2에 나타내었다.

[210] 식 (2): 방전 용량 유지율(%)=(100 사이클마다의 방전 용량/1 사이클 후 방전 용량)×100

[211]

[212] 또한, SOC 50% 상태에서 2.5C로 10초간 방전 펄스(pulse)를 준 상태에서 나타나는 전압 강하를 통하여 직류 내부 저항 (Direct Current Internal Resistance; 이하 "DC-iR"이라 칭함)을 계산하고, 이를 하기 식 (3)에 대입하여 저항 증가율(%)을 계산한 다음, 이를 도 2에 나타내었다. 이때, 상기 전압 강하는 PNE-0506 충방전기(제조사: (주)PNE 솔루션, 5 V, 6 A)를 사용하여 측정하였다.

[213] 식 (3): 저항 증가율(%)={ (때 100 사이클 후의 저항-초기 저항)/초기 저항 }×100

[214] 도 1을 참조하면, 본 발명의 비수성 전해액을 구비한 실시예 1의 이차전지는 비교예 1의 이차전지에 비하여 고온 (45°C)에서 400 사이클을 진행한 후에도 추가적인 전해질 분해에 의한 비가역적인 리튬의 손실이 적어, 전지의 용량 유지율이 개선된 것을 확인할 수 있다.

[215] 또한, 도 2를 참조하면, 실시예 1의 이차전지는 양극/음극 표면에 안정한 피막이 형성되므로, 고온 (45°C)에서 400 사이클을 진행한 후에도 용량 유지율은 비교예 1의 이차전지에 비해 개선되고, 저항 증가율은 약 27%로 비교예 1의 이차전지에 비해 현저히 저감된 것을 확인할 수 있다.

[216]

[217] **실험예 2. 사이클 수명 특성 실험(2)**

[218] 상기 실시예 2에서 제조된 리튬 이차전지와 비교예 1에서 제조된 이차전지를 각각 0.1C rate로 CC 조건에서 활성화한 후, 디가스를 진행하였다.

[219] 이어서, 25°C에서 정전류-정전압(CC-CV) 충전 조건으로 4.20V까지 0.33C rate로 CC 조건에서 충전한 다음 0.05C current cut을 진행하였고, CC 조건으로 2.5V까지 0.33C으로 방전을 하였다. 상기 충방전을 1 사이클로 하여 3 사이클을 진행하였다.

[220] 그 다음, 45°C에서 정전류-정전압(CC-CV) 충전 조건으로 4.20V까지 0.33 C rate로 CC 조건에서 충전한 다음 0.05 C current cut을 진행하였고, CC 조건으로 2.5V까지 0.33 C으로 방전하였다. 상기 충방전을 1 사이클로 하여, 고온(45°C)에서 50 사이클 충방전을 실시하였다.

- [221] 이때, 10 사이클 마다 PNE-0506 충방전기(제조사: (주)PNE 솔루션, 5V, 6A)를 사용하여 용량을 측정하고, 이를 상기 식 (1)에 대입하여 용량 유지율을 산출하고, 그 결과를 도 3에 나타내었다
- [222] 도 3을 참고하면, 본 발명의 실시예 2의 이차전지는 양극/음극 표면에 안정한 피막이 형성되어, 고온에서의 지속적인 충방전을 실시하여도 피막의 파괴와 재생성에 의한 지속적인 전해질 분해 반응이 억제되므로, 비교예 1의 이차전지에 비하여, 용량 유지율이 개선된 것을 확인할 수 있다
- [223]
- [224] **실험예 3. 고온 저장 특성 실험**
- [225] 상기 실시예 1과 비교예 1에서 제조된 각각의 이차전지를 0.1C rate 로 CC 조건에서 활성화한 후, 디가스를 진행하였다.
- [226] 이어서, 25°C에서 정전류-정전압(CC-CV) 충전 조건으로 4.20V까지 0.33C rate로 CC 조건에서 충전한 다음 0.05C current cut을 진행하였고, CC 조건으로 2.5V까지 0.33C으로 방전하였다. 상기 충방전을 1 사이클로 하여, 3 사이클 진행하였다.
- [227] 그 다음, SOC 100%까지 0.33C rate로 CC 조건에서 재충전한 후, 60°C 고온에서 12주 동안 저장하였다.
- [228] 2주 마다 0.33C rate로 CC-CV 충방전을 진행한 후, PNE-0506 충방전기(제조사: (주)PNE 솔루션, 5 V, 6 A)를 사용하여 방전 용량을 측정하고, 이를 상기 식 (2)에 대입하여 방전 용량 유지율(discharge capacity retention)을 측정하고, 그 결과를 도 4에 나타내었다.
- [229] 또한, SOC 50% 상태에서 2.5C로 10초간 방전 펄스(pulse)를 준 상태에서 나타나는 전압 강하를 통하여 DC-iR를 계산하고, 이를 상기 식 (3)에 대입하여 저항 증가율(%)을 계산한 다음, 도 4에 나타내었다. 이때, 상기 전압 강하는 PNE-0506 충방전기(제조사: (주)PNE 솔루션, 5 V, 6 A)를 사용하여 측정하였다.
- [230] 또한, 고온 저장 후 12주가 경과하였을 때, 실시예 1 및 비교예 1의 이차전지를 일부 개봉하여 탈기한 후, 전지 내부에서 발생한 기체의 양과 추출된 성분을 비교하여 도 5에 나타내었다.
- [231] 먼저, 도 4를 참고하면, 본 발명의 비수성 전해액을 구비한 실시예 1의 이차전지는 고온에서 12주 저장 후 저항 증가율이 약 6%로 비교예 1의 이차전지에 비해 현저히 저감된 것을 알 수 있다. 또한, 실시예 1의 이차전지는 고온에서 8주 저장 후 용량 유지율이 약 84%로 비교예 1의 이차전지에 비해 개선된 것을 확인할 수 있다. 이는 비교예 1의 이차전지에 비하여, 본 발명의 비수성 전해액을 구비한 실시예 1의 이차전지가 음극 표면에 보다 안정한 SEI 막을 형성하여, 고온에서의 피막 파괴를 방지하고, 이에 따른 전해질의 추가적인 분해를 억제하여, 저항 증가율이 감소하고, 용량 유지율이 증가한 것으로 보인다.
- [232] 또한, 도 5를 참고하면, 본 발명의 비수성 전해액을 구비한 실시예 1의

이차전지는 양극/음극 표면에 안정한 피막이 형성되어 고온 저장 시의 전해질 분해가 저감되었기 때문에, 전지 내부에서 전해액 분해에 의하여 발생하는 CO<sub>2</sub> 및 CH<sub>4</sub> 함량이 각각 650  $\mu$ l 및 550  $\mu$ l으로, CO<sub>2</sub> 및 CH<sub>4</sub> 함량이 각각 870  $\mu$ l 및 690  $\mu$ l가 발생된 비교예 1의 이차전지에 비하여 감소한 것을 알 수 있다.

[233]

[234] 실험예 4. 고온 저장 특성 실험

[235] 상기 실시예 4와 비교예 1에서 제조된 각각의 이차전지를 0.1C CC로 활성화한 후, 디가스를 진행하였다.

[236] 이어서, 25°C 에서 정전류-정전압(CC-CV) 충전 조건으로 4.20V까지 0.33C CC으로 충전한 다음 0.05C current cut을 진행하였고, CC 조건으로 2.5V까지 0.33C으로 방전하였다. 상기 충방전을 1 사이클로 하여, 3 사이클 진행하였다.

[237] 그 다음, SOC 100%까지 0.33C CC 조건으로 재충전 한 후, 60°C 고온에서 8주 동안 저장하였다.

[238] 2주 마다 0.33C rate 로 CC-CV 충방전을 진행한 후, PNE-0506 충방전기(제조사: (주)PNE 솔루션, 5 V, 6 A)를 사용하여 방전 용량을 측정하고, 이를 상기 식 (2)에 대입하여 방전 용량 유지율(discharge capacity retention)을 측정하고, 그 결과를 도 6에 나타내었다.

[239] 또한, SOC 50% 상태에서 2.5C로 10초간 방전 펄스(pulse)를 준 상태에서 나타나는 전압 강하를 통하여 DC-iR를 계산하고, 이를 상기 식 (3)에 대입하여 저항 증가율(%)을 계산한 다음, 도 6에 나타내었다. 이때, 상기 전압 강하는 PNE-0506 충방전기(제조사: (주)PNE 솔루션, 5 V, 6 A)를 사용하여 측정하였다.

[240] 도 6을 참고하면, 실시예 4의 이차전지는 고온에서 8주 저장 후 저항 증가율이 약 3% 이하로, 비교예 1의 이차전지에 비해 현저히 저감된 것을 알 수 있다. 또한, 실시예 4의 이차전지는 고온에서 8주 저장 후 용량 유지율이 비교예 1의 이차전지에 비해 개선된 것을 알 수 있다. 이는 비교예 1의 이차전지에 비하여, 본 발명의 비수성 전해액을 구비한 실시예 4의 이차전지가 음극 표면에 보다 안정한 SEI 막을 형성하여, 고온에서의 피막 파괴를 방지하고, 이에 따른 전해질 추가적인 분해를 억제하여, 저항 증가율이 감소하고, 용량 유지율이 증가한 것으로 보인다.

[241]

[242] 실험예 5. 초기 저항 측정 실험

[243] 상기 실시예 1과 실시예 4에서 제조된 이차전지를 각각 0.1C rate 로 CC 조건에서 활성화한 후, 45°C에서 정전류-정전압(CC-CV) 충전 조건으로 4.20V까지 0.33C rate 로 CC 조건에서 충전한 다음 0.05C current cut을 진행하였고, CC 조건으로 2.5V까지 0.33C으로 방전하였다.

[244] 상기 충방전을 1 사이클로 하여 3 사이클을 진행한 후, SOC 50% 상태에서 2.5C rate 로 CC 조건에서 10초간 방전 펄스 (pulse)를 준 상태에서 나타나는 전압 강하를 통하여 초기 저항을 산출하고 이를 도 7에 나타내었다. 이때, 상기 전압

강하는 PNE-0506 충방전기(제조사: (주)PNE 솔루션, 5 V, 6 A)를 사용하여 측정하였다.

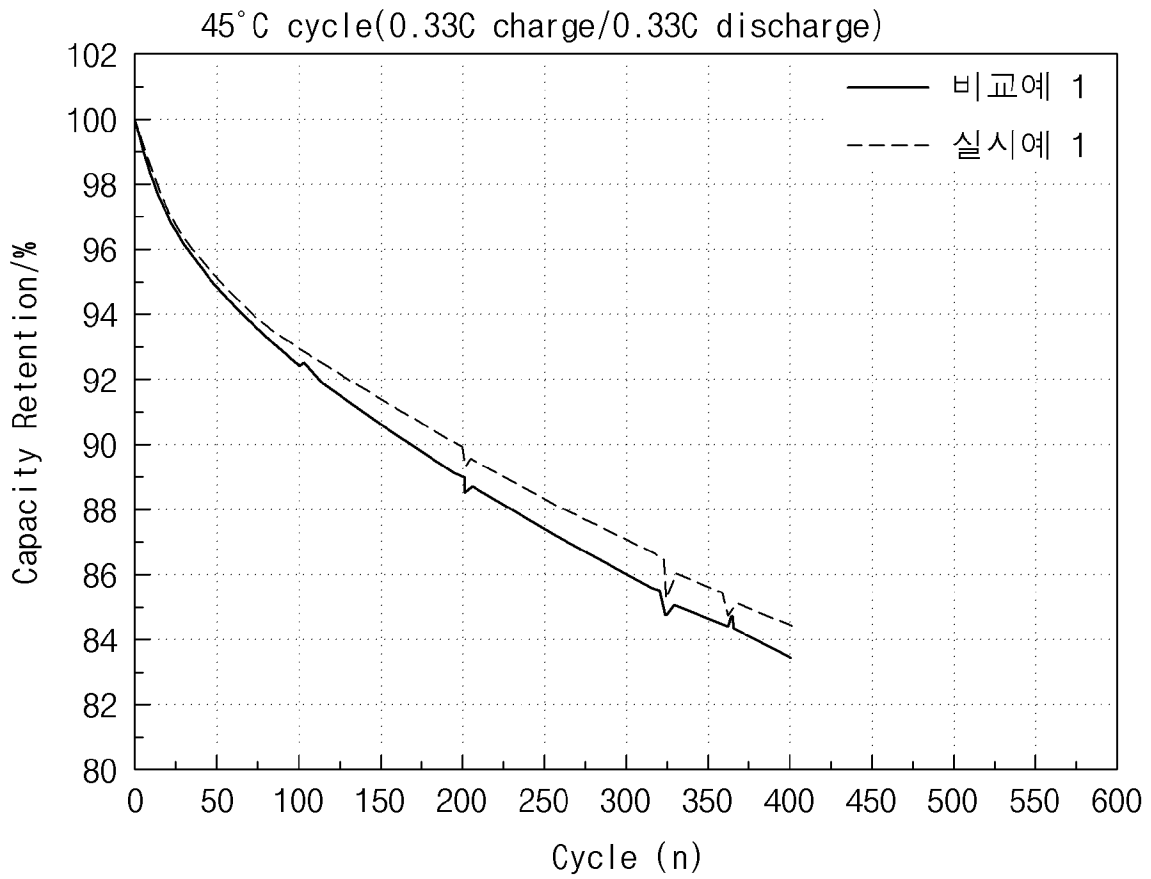
- [245] 도 7을 살펴보면, 제1 첨가제의 함량이 높은 비수성 전해액을 구비한 실시예 4의 이차전지의 경우, 초기 저항이 증가한 것을 확인할 수 있다.
- [246]
- [247] **실험예 6. 음극 표면의 SEI 막 형성 효과 평가**
- [248] 상기 실시예 3과 참고예에서 제조된 이차전지를 각각 0.1C CC-CV로 4.2V까지 충전하여 0.05C cut-off로 활성화한 후, 디가스를 진행하였다.
- [249] 이어서, PNE-0506 충방전기(제조사: (주)PNE 솔루션, 5 V, 6 A)를 사용하여 용량을 측정하고, 이렇게 얻어진 용량-전압 곡선을 1차 미분하여 얻어진 미분 용량 곡선을 도 8에 나타내었다.
- [250] 도 8을 살펴보면, 그라파이트 성분을 단독으로 포함하는 음극을 구비한 참고예의 이차전지에 비하여, 실리콘(SiO) 성분을 포함하는 음극을 구비한 실시예 3의 이차전지의 경우, 약 1.00 V 내지 1.25 V 사이에서 음극 표면에서 비수성 전해액에 포함된 첨가제들이 분해되어 환원이 일어나는 것을 보여주는 분해 피크가 확인되었다. 이를 통하여 본 발명의 비수성 전해액은 실리콘 음극이 혼합되어 있는 음극에 추가적으로 안정한 SEI 막을 형성할 수 있음을 확인할 수 있다.
- [251]
- [252] **실험예 7. 고온 사이클 후 저항 평가 실험**
- [253] 실시예 1 및 비교예 1 내지 3에서 제조된 리튬 이차전지를 각각 0.1C rate 로 CC 조건에서 활성화한 후, 디가스를 진행하였다.
- [254] 이어서, 25°C에서 정전류-정전압(CC-CV) 충전 조건으로 4.20V까지 0.33C rate 로 CC 조건에서 충전한 다음 0.05C current cut을 진행하였고, CC 조건으로 2.5V까지 0.33C으로 방전을 하였다. 상기 충방전을 1 사이클로 하여 3 사이클을 진행하였다.
- [255] 그 다음, 45°C에서 정전류-정전압(CC-CV) 충전 조건으로 4.20V까지 0.33 C rate 로 CC 조건에서 충전한 다음 0.05 C current cut을 진행하였고, CC 조건으로 2.5V까지 0.33 C으로 방전하였다. 상기 충방전을 1 사이클로 하여, 고온(45°C)에서 300 사이클 충방전을 실시하였다.
- [256] 이어서, 25°C에서 SOC 50% 상태에서 2.5C로 10초간 방전 펄스(pulse)를 준 상태에서 나타나는 전압 강하를 통하여 직류 내부 저항 (Direct Current Internal Resistance; 이하 "DC-iR"이라 칭함)을 계산하고, 이를 상기 식 (3)에 대입하여 저항 증가율(%)을 계산한 다음, 그 결과를 도 9에 나타내었다. 이때, 상기 전압 강하는 PNE-0506 충방전기(제조사: (주)PNE 솔루션, 5 V, 6 A)를 사용하여 측정하였다.
- [257]
- [258] 도 9를 살펴보면, 제1 첨가제를 포함하지 않은 비교예 1의 이차전지와, 제1

첨가제와 상이한 보레이트계 화합물을 포함하는 비교예 2 및 비교예 3의 이차전지의 경우, 실시예 1의 이차전지에 비하여 고온에서 300 사이클 후 저항이 증가한 것을 확인할 수 있다.

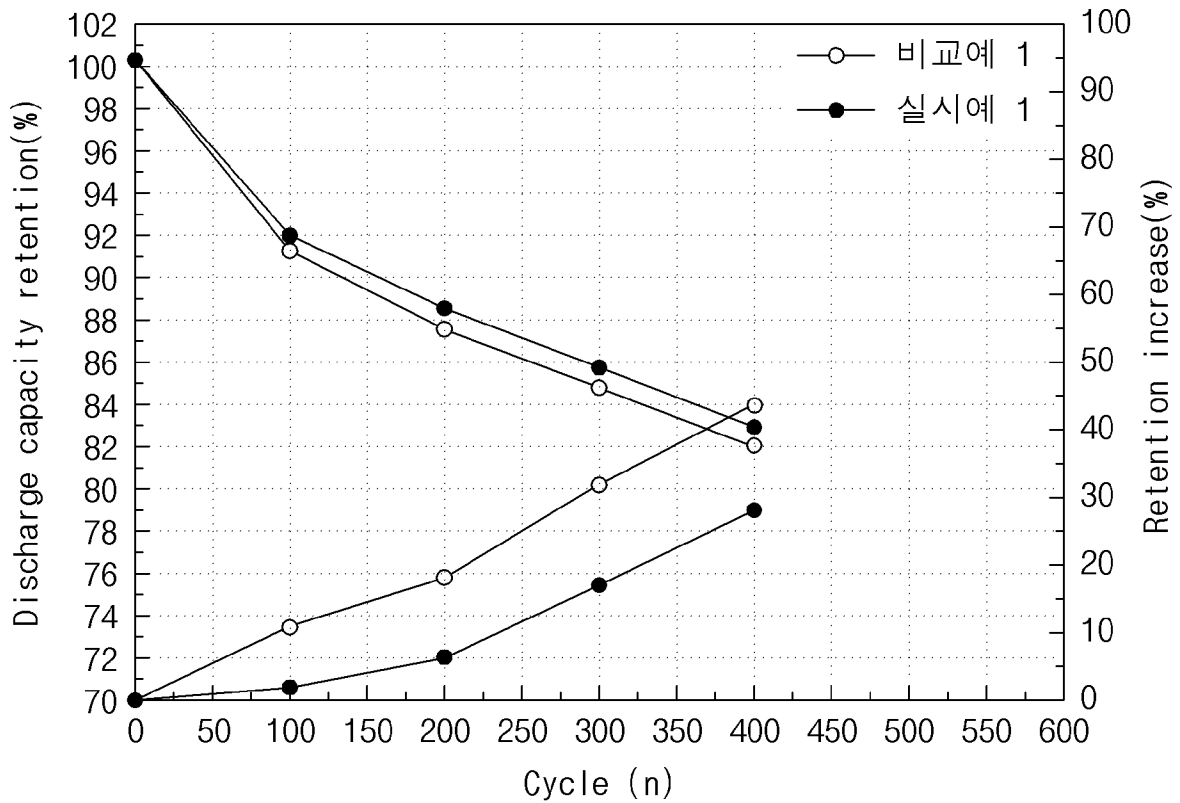
## 청구범위

- [청구항 1] 리튬염; 유기 용매; 제1 첨가제 및 제2 첨가제를 포함하며, 상기 제1 첨가제는 리튬 4,5-디시아노-2-(트리플루오로메틸)이미다졸리드이고, 상기 제2 첨가제는 테트라비닐실란인 것인 리튬 이차전지용 비수성 전해액.
- [청구항 2] 청구항 1에 있어서, 상기 제1 첨가제는 리튬 이차전지용 비수성 전해액 전체 중량을 기준으로 0.05 중량% 내지 0.9 중량%로 포함되는 것인 리튬 이차전지용 비수성 전해액.
- [청구항 3] 청구항 1에 있어서, 상기 제1 첨가제는 리튬 이차전지용 비수성 전해액 전체 중량을 기준으로 0.1 중량% 내지 0.9 중량%로 포함되는 것인 리튬 이차전지용 비수성 전해액.
- [청구항 4] 청구항 1에 있어서, 상기 제1 첨가제:제2 첨가제의 중량비는 1:0.1 내지 1:1인 것인 리튬 이차전지용 비수성 전해액.
- [청구항 5] 청구항 1에 있어서, 상기 제1 첨가제:제2 첨가제의 중량비는 1:0.2 내지 1:1인 것인 리튬 이차전지용 비수성 전해액.
- [청구항 6] 청구항 1에 있어서, 상기 리튬 이차전지용 비수성 전해액은 포스페이트계 화합물, 설파이트계 화합물, 설펜계 화합물, 설펜계 화합물, 설펜계 화합물, 할로젠 치환된 카보네이트계 화합물, 니트릴계 화합물, 보레이트계 화합물 및 리튬염계 화합물로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나 이상의 부가적 첨가제를 추가로 포함하는 것인 리튬 이차전지용 비수성 전해액.
- [청구항 7] 청구항 1의 리튬 이차전지용 비수성 전해액, 양극, 음극 및 분리막을 포함하는 리튬 이차전지.
- [청구항 8] 청구항 7에 있어서, 상기 음극은 실리콘계 음극활물질 및 탄소계 음극활물질을 포함하는 것인 리튬 이차전지.
- [청구항 9] 청구항 8에 있어서, 상기 실리콘계 음극활물질:탄소계 음극활물질은 5:95 내지 50:50 중량비로 포함되는 것인 리튬 이차전지.
- [청구항 10] 청구항 9에 있어서, 상기 실리콘계 음극활물질:탄소계 음극활물질은 20:80 내지 40:60 중량비로 포함되는 것인 리튬 이차전지.

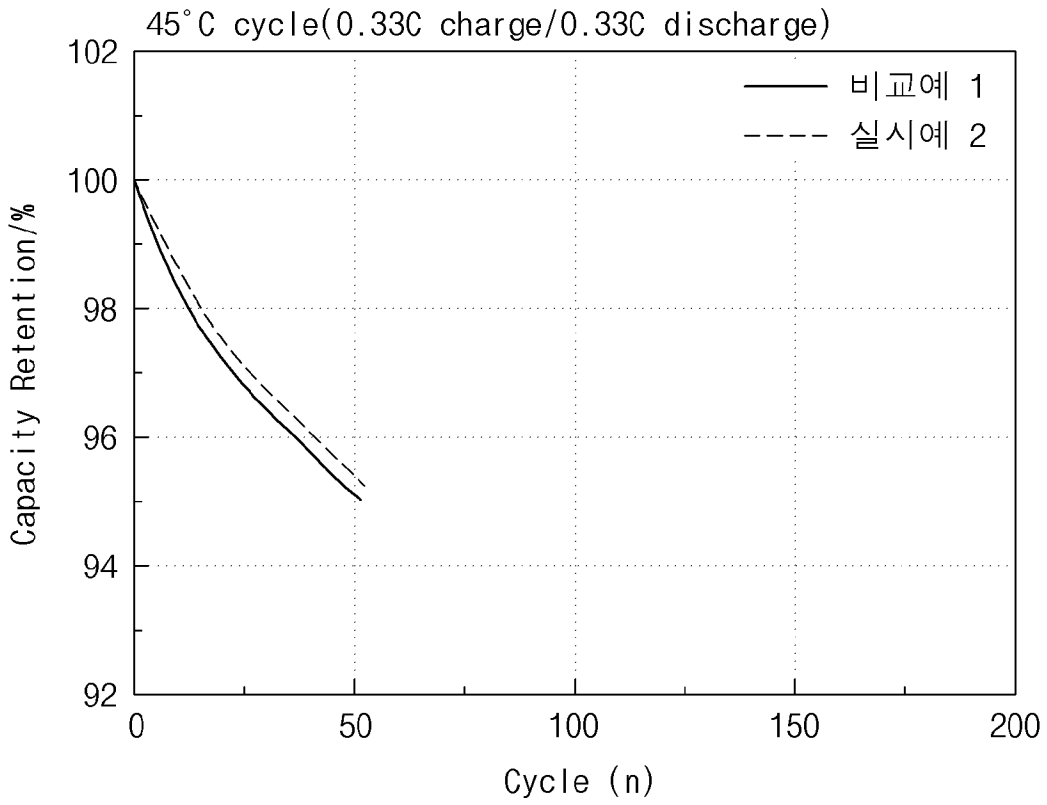
[도1]



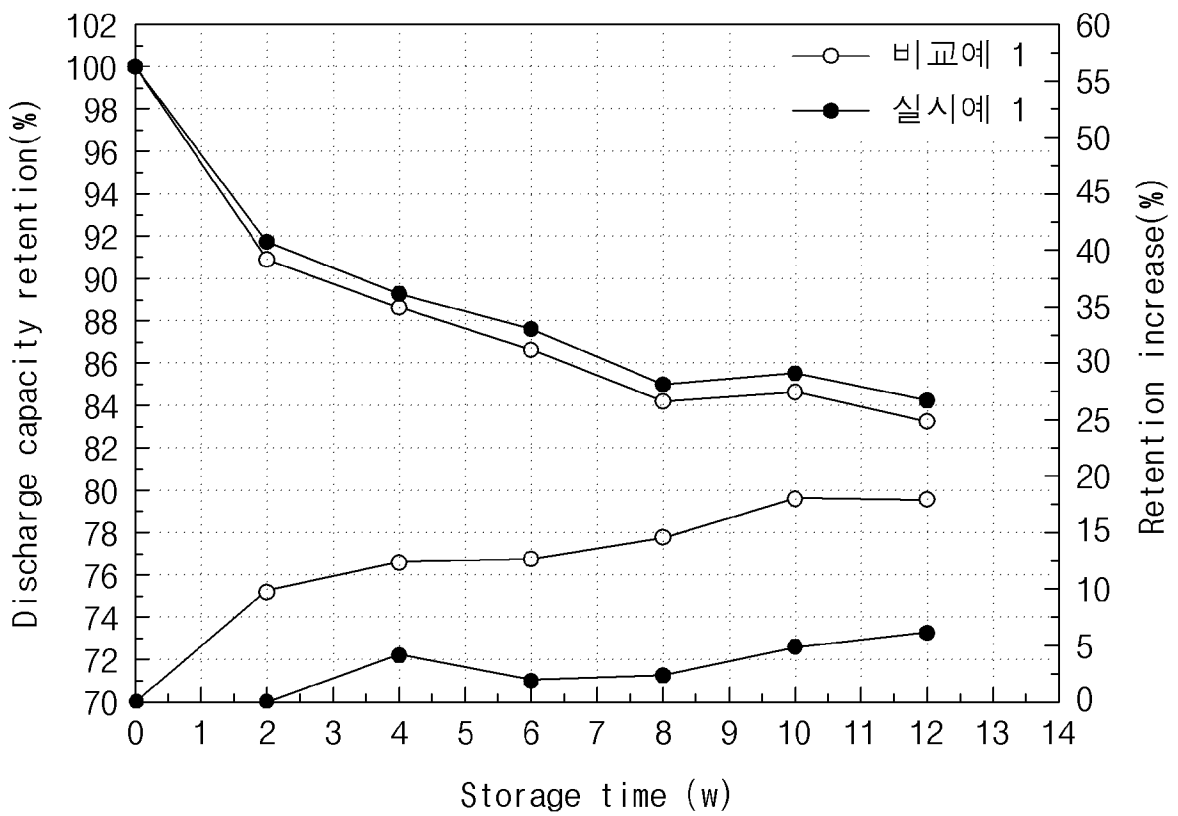
[도2]



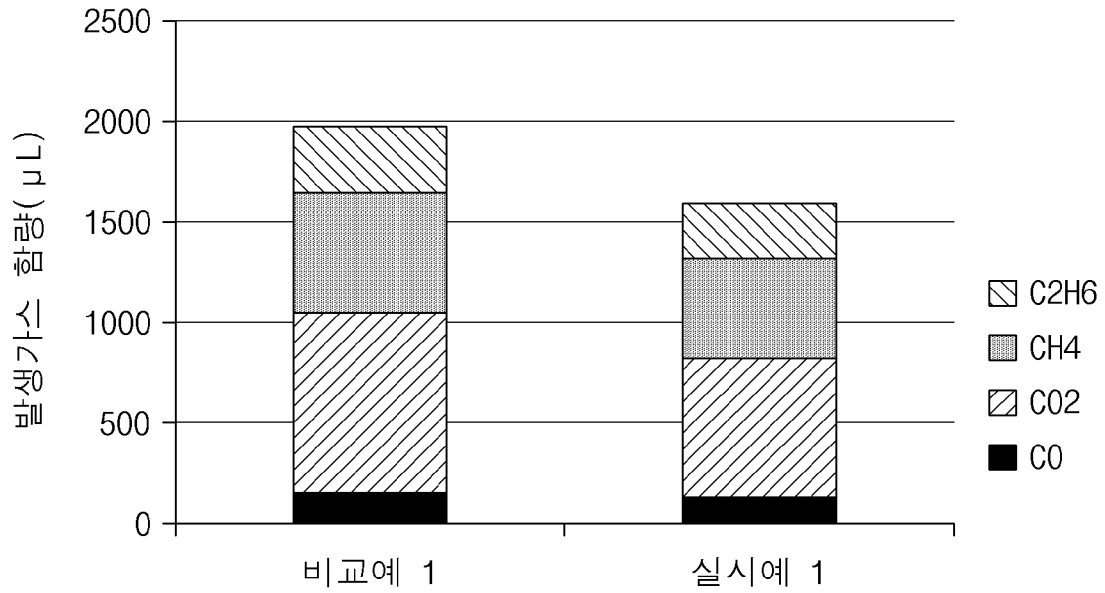
[도3]



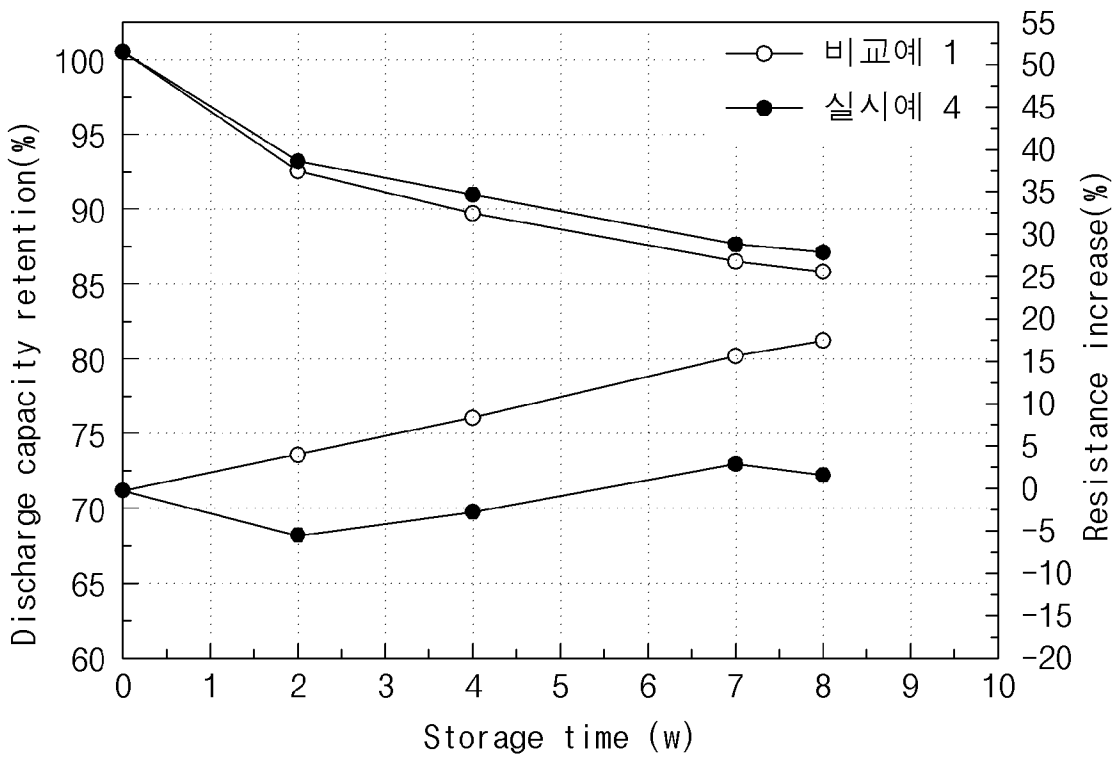
[도4]



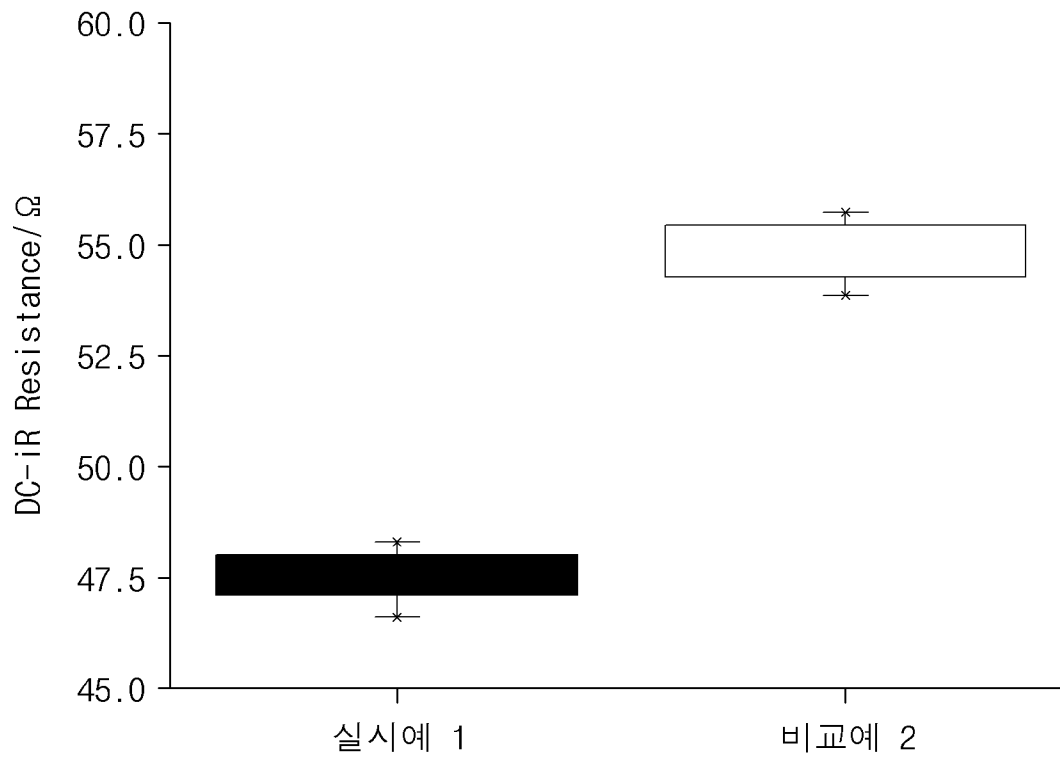
[도5]



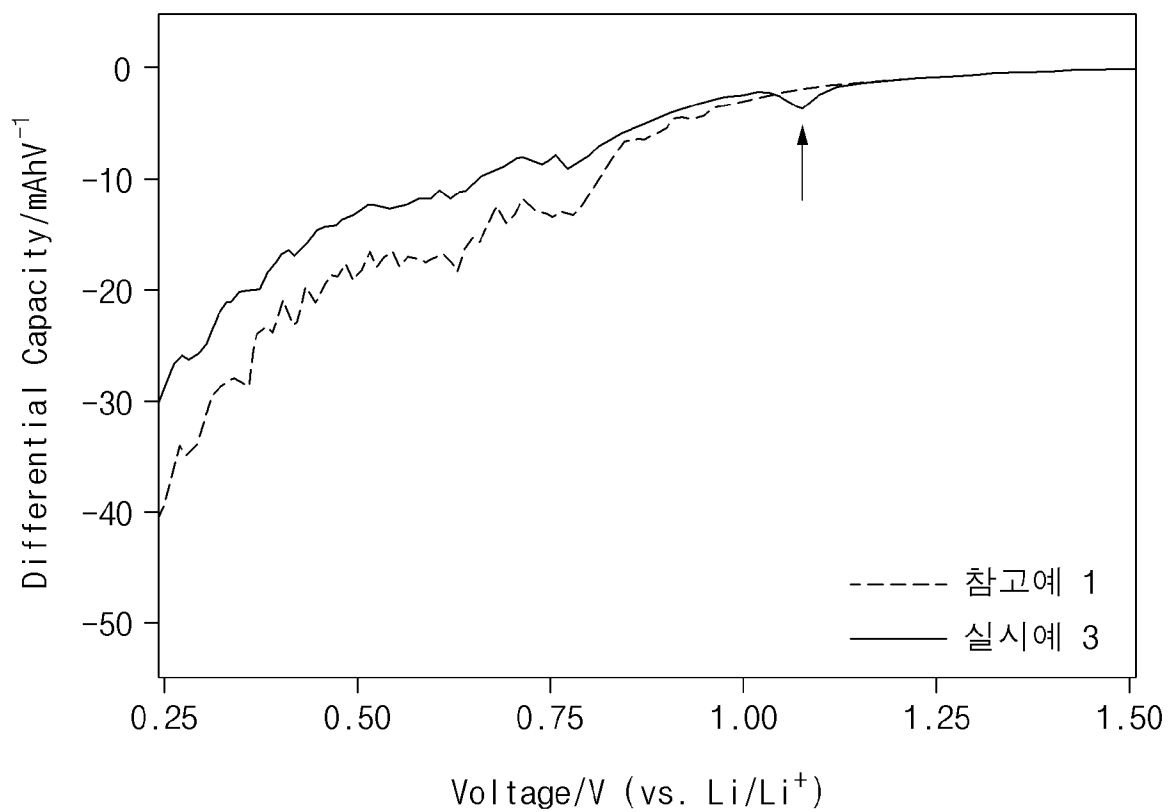
[도6]



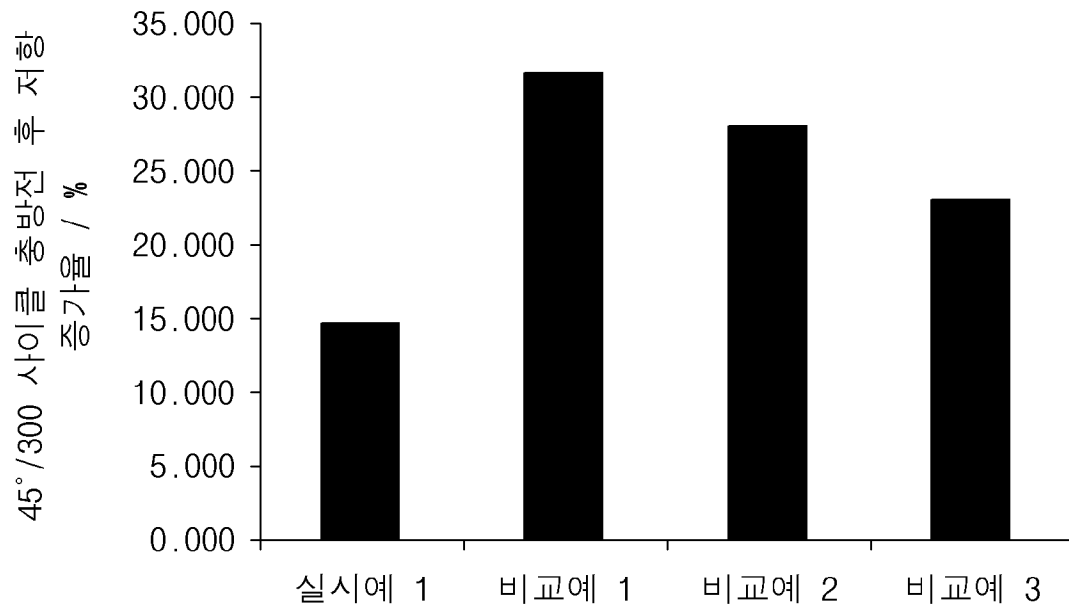
[도7]



[도8]




[도9]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2019/015159

| <b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b><br><i>H01M 10/0567(2010.01)i, H01M 10/42(2006.01)i, H01M 4/36(2006.01)i, H01M 4/587(2010.01)i, H01M 4/38(2006.01)i, H01M 4/48(2010.01)i, H01M 10/052(2010.01)i</i><br>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC   |  |  |
|--|--|--|
| <b>B. FIELDS SEARCHED</b><br>Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)<br>H01M 10/0567; C07D 233/90; H01M 10/0525; H01M 10/0568; H01M 10/42; H01M 4/58; H01M 4/36; H01M 4/587; H01M 4/38; H01M 4/48<br>Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched<br>Korean utility models and applications for utility models: IPC as above<br>Japanese utility models and applications for utility models: IPC as above<br>Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)<br>eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: electrolyte, imidazole, silane  |  |  |
| <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  | WO 2018-163127 A (HYDRO-QUEBEC et al.) 13 September 2018<br>See abstract; claims 1, 6-9, 13, 14; lines 3-10 of page 9. | 1-10   |
| A  | KR 10-2015-0028769 A (ARKEMA FRANCE) 16 March 2015<br>See the entire document.   | 1-10   |
| A  | KR 10-2018-0105631 A (UNIVERSITY OF MARYLAND, COLLEGE PARK et al.)<br>28 September 2018<br>See the entire document.    | 1-10   |
| A  | KR 10-2018-0114631 A (LG CHEM, LTD.) 19 October 2018<br>See the entire document.                                       | 1-10   |
| A  | KR 10-2018-0115591 A (LG CHEM, LTD.) 23 October 2018<br>See the entire document.                                       | 1-10   |
| <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:<br>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance<br>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date<br>"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)<br>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means<br>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed<br>"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<br>"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<br>"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<br>"&" document member of the same patent family |  |  |
| Date of the actual completion of the international search<br><b>14 FEBRUARY 2020 (14.02.2020)</b>  |  | Date of mailing of the international search report<br><b>14 FEBRUARY 2020 (14.02.2020)</b> |
| Name and mailing address of the ISA/KR<br><br>Korean Intellectual Property Office<br>Government Complex Daejeon Building 4, 189, Cheongsa-ro, Seo-gu,<br>Daejeon, 35208, Republic of Korea<br>Facsimile No. +82-42-481-8578   |  | Authorized officer<br><br>Telephone No.  |

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

International application No.

**PCT/KR2019/015159**

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member | Publication date |
|--|------------------|----------------------|------------------|
| WO 2018-163127 A1                      | 13/09/2018       | CA 2960489 A1        | 10/09/2018       |
|  |                  | CA 3054396 A1        | 13/09/2018       |
|  |                  | CN 110383556 A       | 25/10/2019       |
|  |                  | FR 3063836 A1        | 14/09/2018       |
|  |                  | KR 10-2019-0122260 A | 29/10/2019       |
|  |                  |                      |                  |
| KR 10-2015-0028769 A                   | 16/03/2015       | CA 2870927 A1        | 12/12/2013       |
|  |                  | CN 104334538 A       | 04/02/2015       |
|  |                  | CN 109456305 A       | 12/03/2019       |
|  |                  | EP 2855444 A1        | 08/04/2015       |
|  |                  | EP 2855444 B1        | 20/07/2016       |
|  |                  | ES 2598123 T3        | 25/01/2017       |
|  |                  | FR 2991323 A1        | 06/12/2013       |
|  |                  | FR 2991323 B1        | 13/06/2014       |
|  |                  | JP 2015-525212 A     | 03/09/2015       |
|  |                  | JP 2018-021034 A     | 08/02/2018       |
|  |                  | JP 6336969 B2        | 06/06/2018       |
|  |                  | PL 2855444 T3        | 31/08/2017       |
|  |                  | US 10388988 B2       | 20/08/2019       |
|  |                  | US 2015-0111096 A1   | 23/04/2015       |
|  |                  | WO 2013-182767 A1    | 12/12/2013       |
| KR 10-2018-0105631 A                   | 28/09/2018       | JP 2018-530141 A     | 11/10/2018       |
|  |                  | US 2018-0277903 A1   | 27/09/2018       |
|  |                  | WO 2017-105578 A2    | 22/06/2017       |
|  |                  | WO 2017-105578 A3    | 12/10/2017       |
|  |                  | WO 2017-105578 A9    | 03/08/2017       |
| KR 10-2018-0114631 A                   | 19/10/2018       | None                 |                  |
| KR 10-2018-0115591 A                   | 23/10/2018       | None                 |                  |

**A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))**  
**H01M 10/0567(2010.01)i, H01M 10/42(2006.01)i, H01M 4/36(2006.01)i, H01M 4/587(2010.01)i, H01M 4/38(2006.01)i, H01M 4/48(2010.01)i, H01M 10/052(2010.01)i**

**B. 조사된 분야**  
 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)  
 H01M 10/0567; C07D 233/90; H01M 10/0525; H01M 10/0568; H01M 10/42; H01M 4/58; H01M 4/36; H01M 4/587; H01M 4/38; H01M 4/48

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

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))  
 eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 전해질 (electrolyte), 이미다졸 (imidazole), 실란 (silane)

**C. 관련 문헌**

| 카테고리* | 인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재   | 관련 청구항 |
|-------|--|--------|
| X     | WO 2018-163127 A (HYDRO-QUEBEC 등) 2018.09.13<br>요약; 청구항 1, 6-9, 13, 14; 페이지 9의 라인 3-10 | 1-10   |
| A     | KR 10-2015-0028769 A (아르코마 프랑스) 2015.03.16<br>전체 문헌                                    | 1-10   |
| A     | KR 10-2018-0105631 A (유니버시티 오브 메릴랜드, 컬리지 파크 등) 2018.09.28<br>전체 문헌                     | 1-10   |
| A     | KR 10-2018-0114631 A (주식회사 엘지화학) 2018.10.19<br>전체 문헌                                   | 1-10   |
| A     | KR 10-2018-0115591 A (주식회사 엘지화학) 2018.10.23<br>전체 문헌                                   | 1-10   |

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

\* 인용된 문헌의 특별 카테고리:  
 “A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌  
 “D” 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌  
 “E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후 “X”에 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<br>2020년 02월 14일 (14.02.2020) | 국제조사보고서 발송일<br>2020년 02월 14일 (14.02.2020) |
|--|---|

|   |                                    |
|---|------------------------------------|
| ISA/KR의 명칭 및 우편주소<br>대한민국 특허청<br>(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,<br>4동 (둔산동, 정부대전청사)<br>팩스 번호 +82-42-481-8578 | 심사관<br>민인규<br>전화번호 +82-42-481-3326 |
|---|------------------------------------|

| 국제조사보고서에서<br>인용된 특허문헌 | 공개일        | 대응특허문헌  | 공개일  |
|-----------------------|------------|---|--|
| WO 2018-163127 A1     | 2018/09/13 | CA 2960489 A1<br>CA 3054396 A1<br>CN 110383556 A<br>FR 3063836 A1<br>KR 10-2019-0122260 A   | 2018/09/10<br>2018/09/13<br>2019/10/25<br>2018/09/14<br>2019/10/29   |
| KR 10-2015-0028769 A  | 2015/03/16 | CA 2870927 A1<br>CN 104334538 A<br>CN 109456305 A<br>EP 2855444 A1<br>EP 2855444 B1<br>ES 2598123 T3<br>FR 2991323 A1<br>FR 2991323 B1<br>JP 2015-525212 A<br>JP 2018-021034 A<br>JP 6336969 B2<br>PL 2855444 T3<br>US 10388988 B2<br>US 2015-0111096 A1<br>WO 2013-182767 A1 | 2013/12/12<br>2015/02/04<br>2019/03/12<br>2015/04/08<br>2016/07/20<br>2017/01/25<br>2013/12/06<br>2014/06/13<br>2015/09/03<br>2018/02/08<br>2018/06/06<br>2017/08/31<br>2019/08/20<br>2015/04/23<br>2013/12/12 |
| KR 10-2018-0105631 A  | 2018/09/28 | JP 2018-530141 A<br>US 2018-0277903 A1<br>WO 2017-105578 A2<br>WO 2017-105578 A3<br>WO 2017-105578 A9   | 2018/10/11<br>2018/09/27<br>2017/06/22<br>2017/10/12<br>2017/08/03   |
| KR 10-2018-0114631 A  | 2018/10/19 | 없음  |  |
| KR 10-2018-0115591 A  | 2018/10/23 | 없음  |  |