(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0089638
(43) 공개일자 2020년07월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 10/0567 (2010.01) *H01M 10/052* (2010.01)
H01M 10/42 (2014.01)
(52) CPC특허분류
H01M 10/0567 (2013.01)
H01M 10/052 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2020-0005939
(22) 출원일자 2020년01월16일
심사청구일자 2020년07월21일
(30) 우선권주장
1020190006405 2019년01월17일 대한민국(KR)

(71) 출원인
주식회사 엘지화학
서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)
(72) 발명자
오정우
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
이철행
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인태평양

전체 청구항 수 : 총 13 항

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

(57) 요 약

본 발명은 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 첨가제; 화학식 2로 표시되는 단위를 포함하고, 말단에 아크릴레이트기를 포함하는 올리고머; 리튬염; 및 유기용매;를 포함하는 리튬 이차 전지용 전해질 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지를 제공한다.

(52) CPC특허분류
H01M 10/4235 (2013.01)
(72) 발명자
김현승
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
김형태
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

명 세 서

청구범위

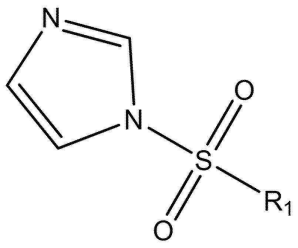
청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 첨가제;

하기 화학식 2로 표시되는 단위를 포함하고, 말단에 아크릴레이트기를 포함하는 올리고머;

리튬염; 및 유기용매;를 포함하는 리튬 이차 전지용 전해질:

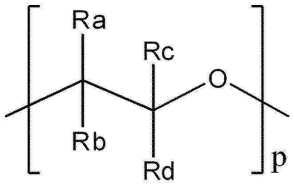
[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

상기 R_1은 할로겐 원소가 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 5인 알킬기, 할로겐 원소가 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 5인 알콕시기, 1 내지 3의 탄소수의 알킬기가 치환 또는 비치환된 페닐기 및 1 내지 5의 탄소수의 알킬기가 치환 또는 비치환된 아민기로 이루어진 군에서 선택되는 것임.

[화학식 2]



상기 화학식 2에서,

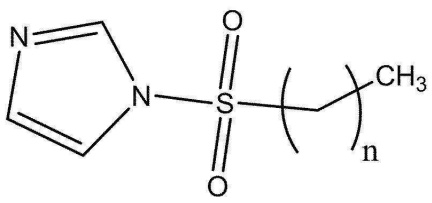
상기 Ra, Rb, Rc 및 Rd는 각각 독립적으로 불소 원소 또는 불소 원소로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 3의 알킬기이고, 상기 p는 1 내지 50인 정수임.

청구항 2

제1항에 있어서,

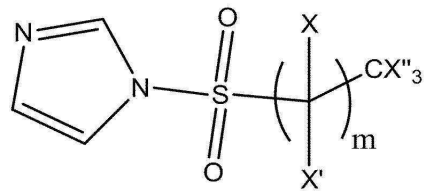
상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 하기 화학식 1A 내지 1E로 표시되는 화합물들로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나 이상인 것인 리튬 이차 전지용 전해질:

[화학식 1A]



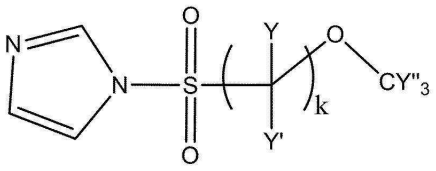
상기 화학식 1A에서, 상기 n은 0 내지 4인 정수이다.

[화학식 1B]



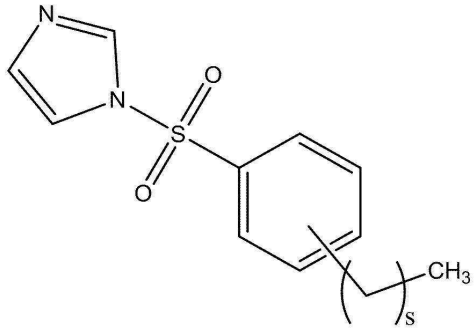
상기 화학식 1B에서, 상기 m은 0 내지 4인 정수이고, 상기 X, X' 및 X"는 각각 독립적으로 수소 또는 할로겐 원소 중 하나이며, 적어도 하나 이상은 할로겐 원소이다.

[화학식 1C]



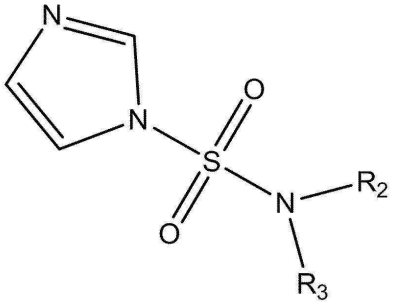
상기 화학식 1C에서, 상기 k는 0 내지 4인 정수이고, 상기 Y, Y' 및 Y"는 각각 독립적으로 수소 또는 할로겐 원소 중 하나이며, 적어도 하나 이상은 할로겐 원소이다.

[화학식 1D]



상기 화학식 1D에서, 상기 s는 0 내지 2인 정수이다.

[화학식 1E]



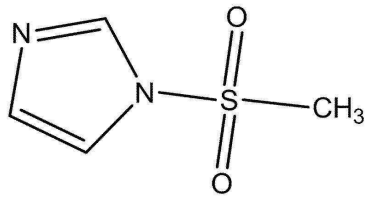
상기 화학식 1E에서, 상기 R_2 및 R_3는 각각 독립적으로, 수소 또는 탄소수 1 내지 5의 알킬기이다.

청구항 3

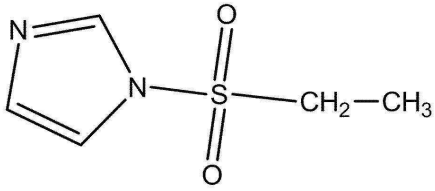
제2항에 있어서,

상기 화학식 1A로 표시되는 화합물은 하기 화학식 1A-1 내지 하기 1A-3으로 표시되는 화합물들로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나 이상인 것인 리튬 이차 전지용 전해질.

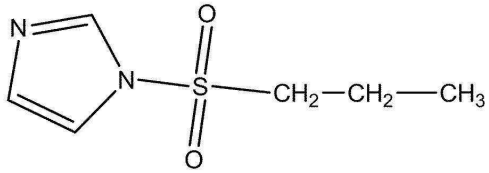
[화학식 1A-1]



[화학식 1A-2]



[화학식 1A-3]

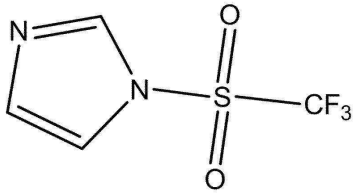


청구항 4

제2항에 있어서,

상기 화학식 1B로 표시되는 화합물은 하기 화학식 1B-1로 표시되는 화합물인 것인 리튬 이차 전지용 전해질.

[화학식 1B-1]

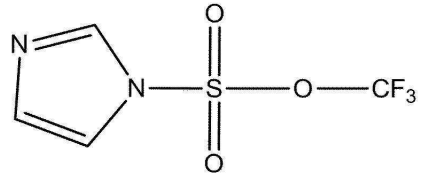


청구항 5

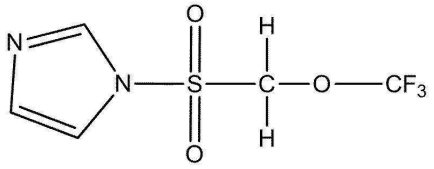
제2항에 있어서,

상기 화학식 1C로 표시되는 화합물은 하기 화학식 1C-1 내지 1C-5로 표시되는 화합물들로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나 이상인 것인 리튬 이차 전지용 전해질.

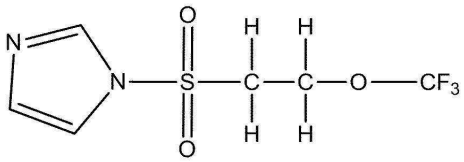
[화학식 1C-1]



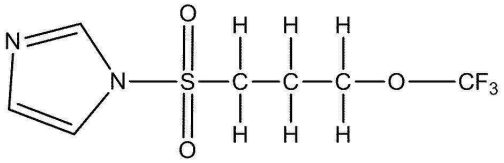
[화학식 1C-2]



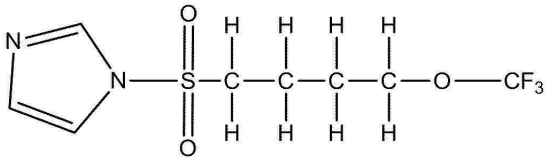
[화학식 1C-3]



[화학식 1C-4]



[화학식 1C-5]

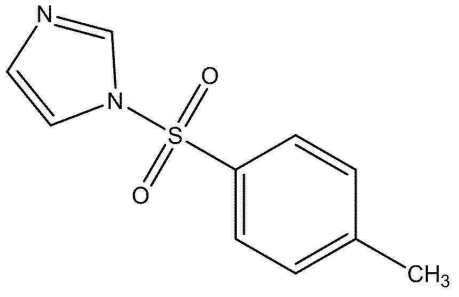


청구항 6

제2항에 있어서,

상기 화학식 1D로 표시되는 화합물은 하기 화학식 1D-1로 표시되는 화합물인 것인 리튬 이차 전지용 전해질.

[화학식 1D-1]

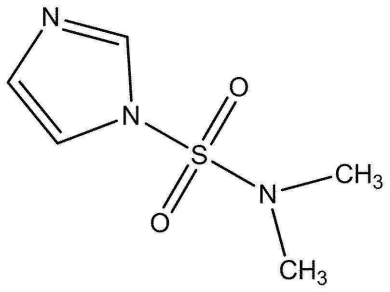


청구항 7

제2항에 있어서,

상기 화학식 1E로 표시되는 화합물은 하기 화학식 1E-1로 표시되는 화합물인 것인 리튬 이차 전지용 전해질.

[화학식 1E-1]



청구항 8

제1항에 있어서,

상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 상기 리튬 이차 전지용 전해질 100 중량부에 대하여 0.1 중량부 내지 5 중량부로 포함되는 것인 리튬 이차 전지용 전해질.

청구항 9

제1항에 있어서,

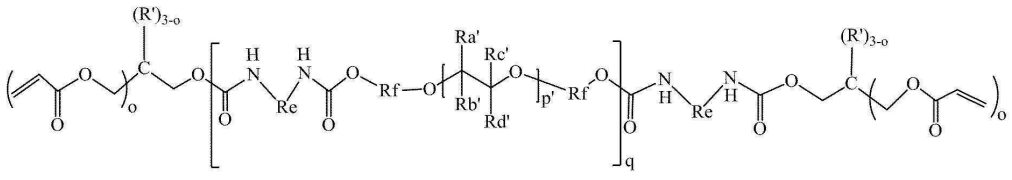
상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 상기 리튬 이차 전지용 전해질 100 중량부에 대하여 0.1 중량부 내지 3 중량부로 포함되는 것인 리튬 이차 전지용 전해질.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 올리고머는, 하기 화학식 2A 또는 2B로 표시되는 올리고머인 것인 리튬 이차 전지용 전해질:

[화학식 2A]



상기 화학식 2A에서,

상기 R_a', R_b', R_c' 및 R_d'는 각각 독립적으로 불소 원소 또는 불소 원소로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 3의 알킬기이고,

상기 R_e는 지방족 탄화수소기 또는 방향족 탄화수소기고,

상기 R_f는 불소 원소로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 5의 알킬렌기이고,

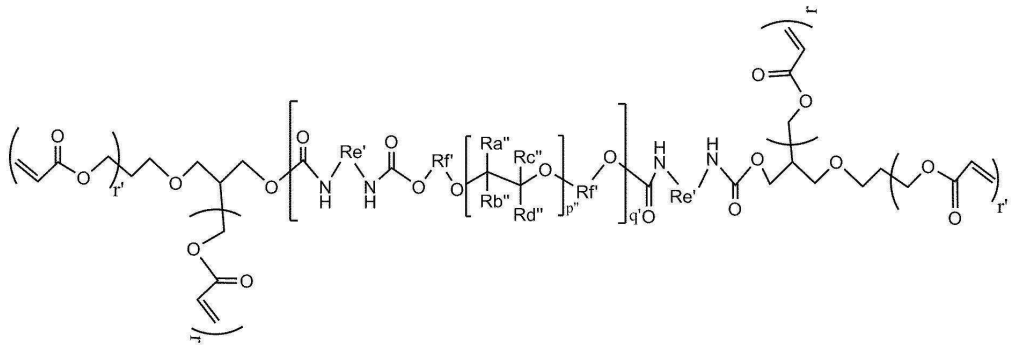
상기 R'는 수소 또는 탄소수 1 내지 3의 알킬기이며,

상기 o는 1 내지 3인 정수이고,

상기 p'는 1 내지 50인 정수이고,

상기 q는 1 내지 15인 정수이다.

[화학식 2B]



상기 화학식 2B에서,

상기 R_a", R_b", R_c" 및 R_d"는 각각 독립적으로 불소 원소 또는 불소 원소로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 3의 알킬기이고,

상기 R_e'는 지방족 탄화수소기 또는 방향족 탄화수소기고,

상기 R_f'는 불소 원소로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 5의 알킬렌기이고,

상기 r은 1 내지 2인 정수이고,

상기 r'는 1 내지 3인 정수이고,

상기 p''는 1 내지 50인 정수이고,

상기 q'는 1 내지 15인 정수이다.

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 올리고머는 상기 리튬 이차 전지용 전해질 100 중량부에 대하여 0.1 중량부 내지 5 중량부로 포함되는 것인 리튬 이차 전지용 전해질.

청구항 12

제1항에 있어서,

상기 리튬염은 $LiPF_6$ 및 $LiBF_4$로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것인 리튬 이차 전지용 전해질.

청구항 13

양극; 음극; 세퍼레이터; 및 청구항 1에 따른 리튬 이차 전지용 전해질을 포함하는 리튬 이차 전지.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 리튬 이차 전지용 전해질 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지에 관한 것으로, 보다 상세하게는, 고전압 또는 고온에서의 전지 성능이 개선된 리튬 이차 전지용 전해질에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 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.

[0003] 이를 위해 개발된 기술 중 여러 용도에 가장 적합한 기술이 이차 전지 기반 기술이다. 이차 전지의 경우 개인 IT 디바이스 등에 적용될 수 있을 정도로 소형화가 가능하며, 전기자동차, 전력 저장 장치 등에 적용될 수도 있기 때문에 이에 대한 관심이 대두되고 있다. 이런 이차 전지 중에서도, 에너지 밀도가 높은 전지 시스템인 리튬 이온 전지가 각광을 받고 있으며, 현재 여러 디바이스에 적용되고 있다.

[0004] 리튬 이온 전지 시스템의 경우 리튬 금속을 직접 시스템에 적용하였던 초창기와는 달리, 리튬을 함유하고 있는 전이금속 산화물 소재를 양극재로 사용하고, 음극재로 흑연 등의 탄소계 소재와 실리콘 등의 합금계 소재 등을 음극으로 적용하는 등, 리튬 금속이 직접적으로 전지 내부에 사용되지 않는 시스템으로 구현되고 있다.

[0005] 이러한 리튬 이온 전지의 경우, 크게 리튬을 함유하고 있는 전이금속 산화물로 구성된 양극과, 리튬을 저장할 수 있는 음극, 리튬 이온을 전달하는 매개체가 되는 전해액, 세퍼레이터로 구성되어 있으며, 이중 전해액의 경우 전지의 안정성(stability)과 안전성(safety) 등에 큰 영향을 주는 구성 성분으로 알려지면서, 이에 대해 많은 연구가 진행되고 있다.

[0006] 리튬 이온 전지용 전해액의 경우, 리튬염과 이를 용해시키는 유기용매, 그리고 기능성 첨가제 등으로 구성되는데, 전지의 전기화학적 특성을 개선하기 위해서는 이 구성 요소들의 적합한 선정이 중요하다. 현재 사용되는 대표적인 리튬염으로는 $LiPF_6$, $LiBF_4$, LiFSI (lithium fluorosulfonyl imide, $LiN(SO_2F)_2$), LiTFSI (lithium (bis)trifluoromethanesulfonyl imide, $LiN(SO_2CF_3)_2$) 또는 LiBOB (lithium bis(oxalate) borate, $LiB(C_2O_4)_2$) 등이 이용되고 있으며, 유기용매의 경우에는 카보네이트계 유기용매, 에스터계 유기용매 또는 이터계 유기용매 등이 이용되고 있다.

[0007] 이러한 리튬 이온 전지의 경우, 고온에서의 충방전 혹은 저장 시의 저항 증가와 용량 감퇴가 성능의 열화에 있어서 큰 문제점으로 제시되고 있으며, 이러한 문제의 원인 중 하나로 제시되고 있는 것이 전해액의 고온에서의 열화로 발생하는 부반응, 그 중에서도 염의 고온에서의 분해로 인한 열화이다. 이러한 염의 부산물이 활성화 후 양극 및 음극의 표면에 형성된 피막을 분해시킬 경우, 피막의 부동태(passivation) 능력을 떨어뜨리는 문제가 존재하며, 이로 인하여 전해액의 추가적인 분해와 이에 수반된 자가 방전을 유발시키는 문제가 있다.

[0008] 리튬 이온 전지의 전극 소재 중 특히 음극의 경우 흑연계 음극을 사용하는 경우가 대부분인데, 흑연의 경우 이의 작동 전위가 0.3 V (vs. Li/Li+) 이하로 리튬 이온 전지에 사용되는 전해액의 전기화학적 안정창보다 낮아, 현재 사용되는 전해액이 환원되어 분해된다. 이렇게 환원 분해된 산물은 리튬 이온은 투과시키지만, 전해액의 추가적인 분해는 억제하는 Solid electrolyte interphase (SEI) 막을 형성하게 된다.

[0009] 그러나 상기 SEI 막이 추가적인 전해액 분해를 억제시킬 수 있을 정도로 충분한 부동태 능력을 가지지 못하는 경우, 저장 중에 전해액이 추가적으로 분해되어 충전된 흑연이 자가 방전되면서, 결론적으로 전체 전지의 전위가 저하하는 현상이 나타나게 된다. 이에, SEI의 고온에서의 부동태 능력의 유지를 위해서는 열/수분 등에 인하여 발생하는 대표적인 리튬 염인 $LiPF_6$ 등의 분해산물인 HF, PF_5 등을 제거하여 SEI 막의 손상을 억제시키거나 양/음극 전극 상에 형성된 SEI 막 상에 추가적으로 안정적인 피막을 더 형성시킬 수 있는 첨가제의 제안과 도입이 시급한 상황이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0010] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 제2003-217655호

발명의 내용

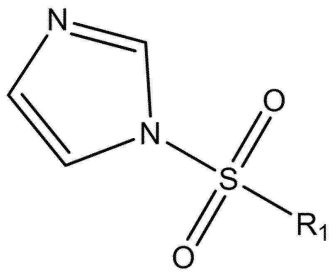
해결하려는 과제

[0011] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위한 것으로, 고전압 또는 고온에서 리튬염이 분해되는 경우 발생되는 부산물에 의하여 유발되는 부반응을 억제시켜 리튬 이차 전지의 고온 특성이 개선된 리튬 이차 전지용 전해질 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지에 관한 발명이다.

과제의 해결 수단

[0012] 일 구현예에 따르면, 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 첨가제; 하기 화학식 2로 표시되는 단위를 포함하고, 말단에 아크릴레이트기를 포함하는 올리고머; 리튬염; 및 유기용매;를 포함하는 리튬 이차 전지용 전해질을 제공한다.

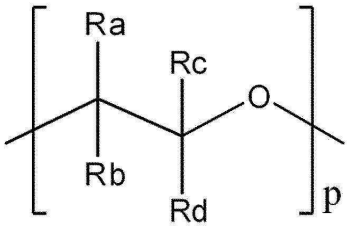
[0013] [화학식 1]



[0014]

[0015] 상기 화학식 1에서, 상기 R_1은 할로겐 원소가 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 5인 알킬기, 할로겐 원소가 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 5인 알콕시기, 1 내지 3의 탄소수의 알킬기가 치환 또는 비치환된 페닐기 및 1 내지 5의 탄소수의 알킬기가 치환 또는 비치환된 아민기로 이루어진 군에서 선택되는 것이다.

[0016] [화학식 2]



[0017]

[0018] 상기 화학식 2에서, 상기 Ra, Rb, Rc 및 Rd는 각각 독립적으로 불소 원소 또는 불소 원소로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 3의 알킬기이고, 상기 p는 1 내지 50인 정수이다.

[0020] 다른 구현예에 따르면, 본 발명은 양극; 음극; 및 본 발명의 리튬 이차 전지용 전해질을 포함하는 리튬 이차 전지를 제공한다.

발명의 효과

[0021] 본 발명에 따른 리튬 이차 전지용 전해질은 특정 올리고머 및 첨가제를 포함하고 있어, 고온 성능이 우수하고, 전압이 높아지는 경우에도 전지 성능이 퇴화되는 것을 최소화할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0022] 이하, 본 발명에 대해 보다 자세히 설명한다.

[0023] 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니되며, 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.

[0024] 본 명세서에서 사용되는 용어는 단지 예시적인 실시예들을 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도는 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다.

[0025] 본 명세서에서, "포함하다", "구비하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 실시된 특징, 숫자, 단계, 구성 요소 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 구성 요소, 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

[0026] 본 명세서에서, 중량평균분자량은 겔투과크로마토그래피(Gel Permeation Chromatography: GPC)로 측정한 표준 폴리스티렌에 대한 환산 수치를 의미할 수 있고, 특별하게 달리 규정하지 않는 한, 분자량은 중량평균분자량을 의미할 수 있다. 예컨대, 본 발명에서는 GPC 조건으로 Agilent社 1200시리즈를 이용하여 측정하며, 이때 사용된 컬럼은 Agilent社 PL mixed B 컬럼을 이용할 수 있고, 용매는 THF를 사용할 수 있다.

[0028] **리튬 이차전지용 전해질**

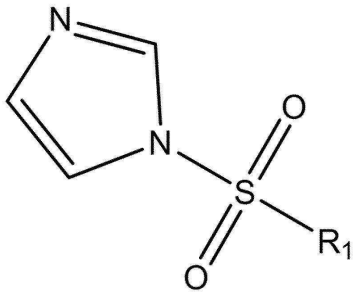
[0029] 본 발명에 따른 리튬 이차 전지용 전해질은 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 첨가제; 화학식 2로 표시되는 단위를 포함하고, 말단에 아크릴레이트기를 포함하는 올리고머; 리튬염; 및 유기용매;를 포함한다.

[0031] 이하, 본 발명의 리튬 이차 전지용 전해질의 각 성분들에 대해서 보다 자세히 설명한다.

[0032] **(1) 첨가제**

[0033] 먼저, 상기 첨가제에 대하여 설명한다. 상기 첨가제는 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하며, 사용되는 전극의 종류나 전지 용도 등에 따라 기타 첨가제가 더 첨가될 수 있다.

[0034] [화학식 1]



[0035]

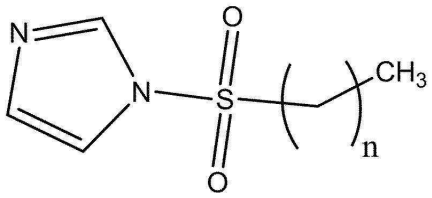
[0036] 상기 화학식 1에서, 상기 R_1은 할로겐 원소가 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 5인 알킬기, 할로겐 원소가 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 5인 알콕시기, 1 내지 3의 탄소수의 알킬기가 치환 또는 비치환된 페닐기 및 1 내지 5의 탄소수의 알킬기가 치환 또는 비치환된 아민기로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.

[0037] 리튬 이차 전지의 구동 전압이 높아지거나 전지가 고온에 노출되면 양극으로부터 전이금속이 용출되며, 음극 표면 상에는 불안정한 SEI(Solid Electrolyte Interphase)막이 형성되어, 전지가 충방전을 반복하는 도중 전해질의 추가적인 분해반응이 억제되지 못한다는 문제점이 존재한다.

[0038] 본 발명의 경우, 상기와 같은 문제점을 해소하기 위하여, 양/음극의 계면 상에 보호층(passive layer)을 더 형성하여, 전해질 분해반응 및 SEI 막이 분해되는 것을 방지하기 위하여 화학식 1로 표시되는 화합물을 전해질에 첨가하여 사용하였다. 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 양극 계면 상에 SEI(Solid Electrolyte Interphase)막을 형성하여, 양극활물질로부터 용출되는 전이금속 이온이 음극에 점착되는 것을 방지하여 전지의 성능이 퇴화되는 것을 개선시킬 수 있다. 또한, 양극 및 음극 계면 상에 보호층(passive layer)을 형성하여, 전해질의 추가 분해반응을 억제할 수 있다.

[0039] 구체적인 예를 들어, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은, 하기 화학식 1A 내지 1E로 표시되는 화합물들로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나 이상일 수 있다.

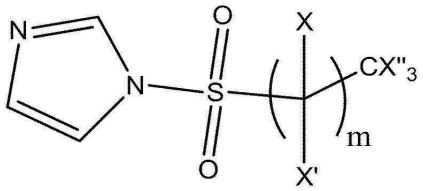
[0040] [화학식 1A]



[0041]

[0042] 상기 화학식 1A에서, 상기 n은 0 내지 4인 정수이다.

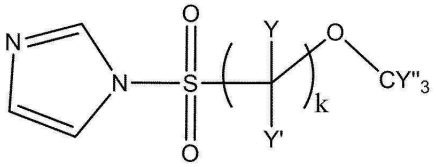
[0044] [화학식 1B]



[0045]

[0046] 상기 화학식 1B에서, 상기 m은 0 내지 4인 정수이고, 상기 X, X' 및 X"는 각각 독립적으로 수소 또는 할로겐 원소 중 하나이며, 적어도 하나 이상은 할로겐 원소이다.

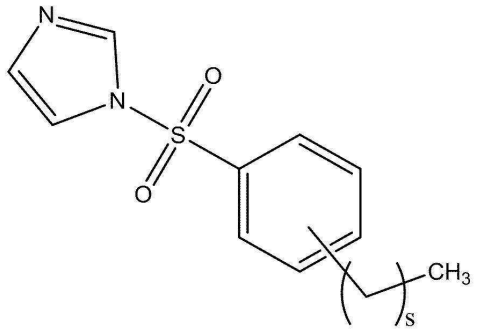
[0048] [화학식 1C]



[0049]

[0050] 상기 화학식 1C에서, 상기 k는 0 내지 4인 정수이고, 상기 Y, Y' 및 Y"는 각각 독립적으로 수소 또는 할로겐 원소 중 하나이며, 적어도 하나 이상은 할로겐 원소이다.

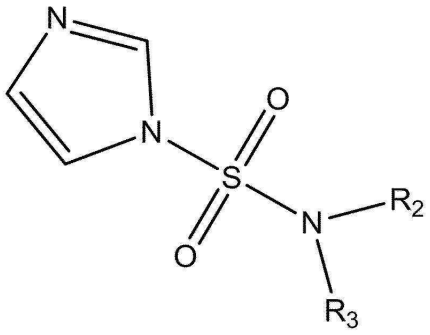
[0052] [화학식 1D]



[0053]

[0054] 상기 화학식 1D에서, 상기 s는 0 내지 2인 정수이다.

[0056] [화학식 1E]

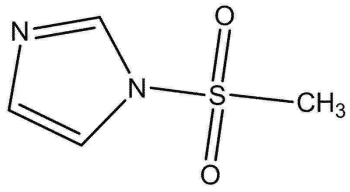


[0057]

[0058] 상기 화학식 1E에서, 상기 R_2 및 R_3는 각각 독립적으로, 수소 또는 탄소수 1 내지 5의 알킬기이다.

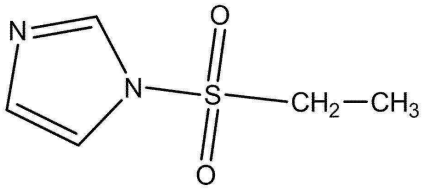
[0060] 보다 구체적으로, 상기 화학식 1A로 표시되는 화합물은 하기 화학식 1A-1 내지 1A-3으로 표시되는 화합물일 수 있다.

[0061] [화학식 1A-1]



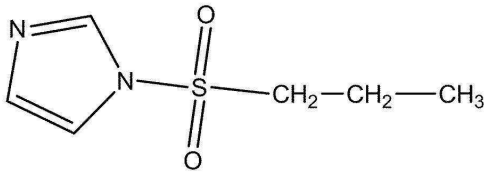
[0062]

[0064] [화학식 1A-2]



[0065]

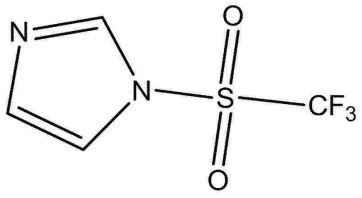
[0067] [화학식 1A-3]



[0068]

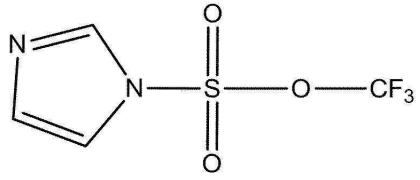
[0070] 또한, 상기 화학식 1B로 표시되는 화합물은 하기 화학식 1B-1로 표시되는 화합물일 수 있다.

[0071] [화학식 1B-1]

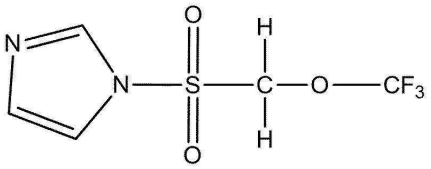
[0072] 

[0074] 또한, 상기 화학식 1C로 표시되는 화합물은 하기 화학식 1C-1 내지 1C-5로 표시되는 화합물들로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나 이상일 수 있다.

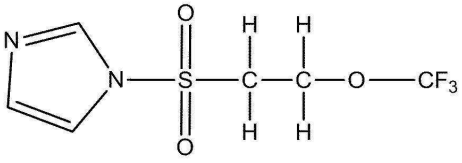
[0075] [화학식 1C-1]

[0076] 

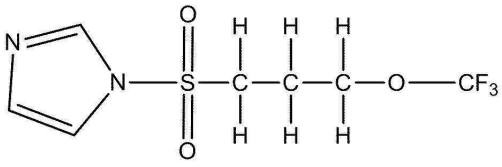
[0078] [화학식 1C-2]

[0079] 

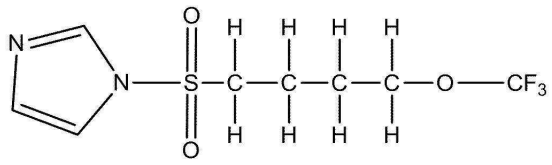
[0081] [화학식 1C-3]

[0082] 

[0084] [화학식 1C-4]

[0085] 

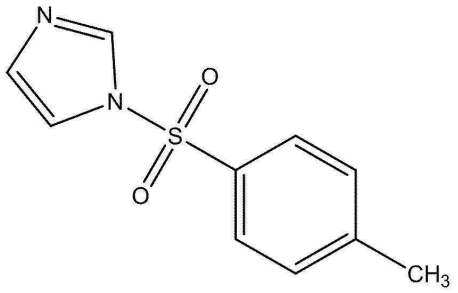
[0087] [화학식 1C-5]



[0088]

[0090] 또한, 상기 화학식 1D로 표시되는 화합물은 하기 화학식 1D-1로 표시되는 화합물일 수 있다.

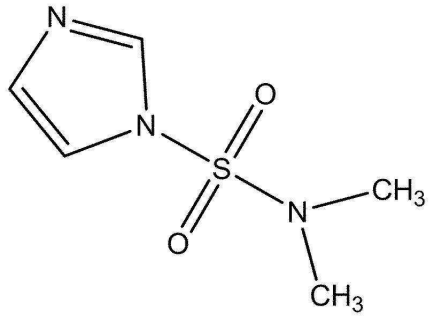
[0091] [화학식 1D-1]



[0092]

[0094] 또한, 상기 화학식 1E로 표시되는 화합물은 하기 화학식 1E-1로 표시되는 화합물일 수 있다.

[0095] [화학식 1E-1]



[0096]

[0098] 한편, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 상기 리튬 이차 전지용 전해질 100 중량부에 대하여 0.1 중량부 내지 5 중량부, 바람직하게는 0.1 중량부 내지 3 중량부, 보다 바람직하게는 0.1 중량부 내지 1 중량부로 포함될 수 있다. 상기 화학식 1로 표시되는 화합물이 상기 범위 내로 포함되는 경우, 내부 저항이 증가하는 것을 조절하면서도, PF_5 와 같은 리튬염 부산물을 효과적으로 제거할 수 있다.

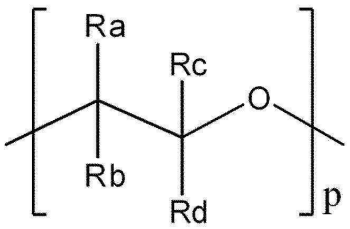
[0100] 한편, 본 발명에 따른 첨가제는 전지의 용도, 전지 내 구성 등에 따라서, 상기 기재된 성분들 이외에, 전지 내 저항 감소 효과를 부여하기 위하여, 당 업계에 알려진 이러한 물성을 구현할 수 있는 기타 첨가제 등을 선택적으로 더 함유할 수 있다. 상기 기타 첨가제로는, 예를 들면, 비닐렌카보네이트(Vinylene Carbonate, VC), 비닐에틸렌 카보네이트(vinyl ethylene carbonate, VEC), 프로판 설톤(Propane sultone, PS), 숙시노나이트릴(succinonitrile, SN), 아디포나이트릴(Adiponitrile, AdN), 에틸렌 설페이트(ethylene sulfate, ESa), 프로펜 설톤(Propene Sultone, PRS), 플루오로에틸렌카보네이트(FluoroEthylene carbonate, FEC), 리튬다이플루오로포스페이트 ($LiPO_2F_2$), 리튬다이플루오로(옥살레이트)보레이트 (Lithium difluoro(oxalate)borate), LiODFB), 리튬비스-(옥살라토)보레이트(Lithium bis-(oxalato)borate, LiBOB), 3-트리메톡시실라닐-프로필-N-아닐린 (3-trimethoxysilanyl-propyl-N-aniline), TMSPa), 트리스(트리메틸실릴)포스페이트 ((Tris(trimethylsilyl)

Phosphite), TMSPi) 등의 기타 첨가제를 사용할 수 있다.

[0102] **(2) 올리고머**

[0103] 다음으로, 하기 화학식 2로 표시되는 단위를 포함하고, 말단에 아크릴레이트를 포함하는 올리고머에 대해 설명한다.

[0104] [화학식 2]



[0105]

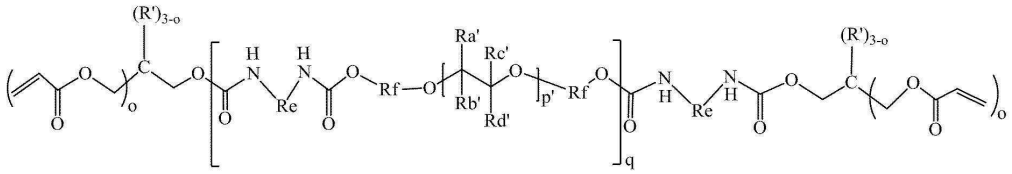
[0106] 상기 화학식 2에서, 상기 Ra, Rb, Rc 및 Rd는 각각 독립적으로 불소 원소 또는 불소 원소로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 3의 알킬기이고, 상기 p는 1 내지 50인 정수이다.

[0107] 상기 화학식 2로 표시되는 단위를 포함하고, 말단에 아크릴레이트기를 포함하는 올리고머는, 리튬 이온과의 반응성이 낮은 불소 원소가 치환된 에틸렌기를 포함하고 있기 때문에, 리튬 이온의 부반응 및 리튬염(salt)의 분해 반응 등을 제어할 수 있어, 고농도의 리튬염을 사용하는 경우 발생되는 부반응을 억제할 수 있다. 또한, 상기 올리고머는 난연성이 우수한 불소 원소를 포함하고 있으므로, 상기 올리고머를 포함하는 전해질을 사용하는 경우, 리튬 이차 전지의 발열 및 발화 현상이 억제되어 고온 안전성이 향상될 수 있다.

[0108] 한편, 상기 올리고머는 소수성을 띄는 불소 원소를 포함하는 단위를 포함함과 동시에 말단에는 친수성을 띄는 아크릴레이트기를 포함하고 있으므로, 계면 활성제로서의 역할을 수행하여 전극 계면과의 표면 저항을 낮추고, 리튬 이차 전지의 젖음성 효과(wetting)가 향상될 수 있다.

[0109] 구체적으로, 상기 올리고머는 하기 화학식 2A로 표시되는 올리고머일 수 있다.

[0110] [화학식 2A]



[0111]

[0112] 상기 화학식 2A에서,

[0113] 상기 R_a', R_b', R_c' 및 R_d'는 각각 독립적으로 불소 원소 또는 불소 원소로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 3의 알킬기이고,

[0114] 상기 R_e는 지방족 탄화수소기 또는 방향족 탄화수소기고,

[0115] 상기 R_f는 불소 원소로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 5의 알킬렌기이고,

[0116] 상기 R'는 수소 또는 탄소수 1 내지 3의 알킬기이며,

[0117] 상기 o는 1 내지 3인 정수이고,

[0118] 상기 p는 1 내지 50인 정수이고,

[0119] 상기 q는 1 내지 15인 정수이다.

[0120] 이때, 상기 p는 바람직하게는 1 내지 45인 정수, 보다 바람직하게는 1 내지 40인 정수일 수 있다.

[0121] 상기 화학식 2A로 표시되는 올리고머에서, 상기 지방족 탄화수소기는 지환족 탄화수소기 또는 선형 탄화수소기를 포함한다.

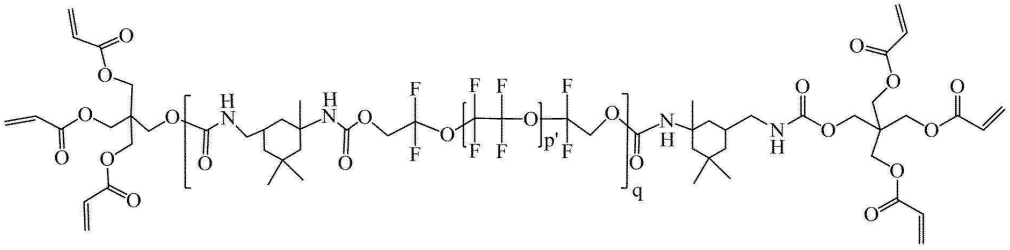
[0122] 상기 지환족 탄화소수기는 치환 또는 비치환된 탄소수 4 내지 20의 시클로알킬렌기; 이소시아네이트기(NCO)를 함유하는 치환 또는 비치환된 탄소수 4 내지 20의 시클로알킬렌기; 치환 또는 비치환된 탄소수 4 내지 20의 시클로알케닐렌기; 및 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 헤테로시클로알킬렌기로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나 이상을 포함할 수 있다.

[0123] 상기 선형 탄화수소기는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬렌기; 이소시아네이트기(NCO)를 함유하는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬렌기; 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알콕실렌기; 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 알케닐렌기; 및 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 알키닐렌기로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나 이상을 들 수 있다.

[0124] 또한, 상기 화학식 2A로 표시되는 올리고머에서, 상기 방향족 탄화수소기는 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 20의 아릴렌기; 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 헤테로아릴렌기를 포함할 수 있다.

[0125] 구체적인 예를 들어, 상기 화학식 2A로 표시되는 올리고머는 하기 화학식 2A-1로 표시되는 올리고머일 수 있다.

[0126] [화학식 2A-1]

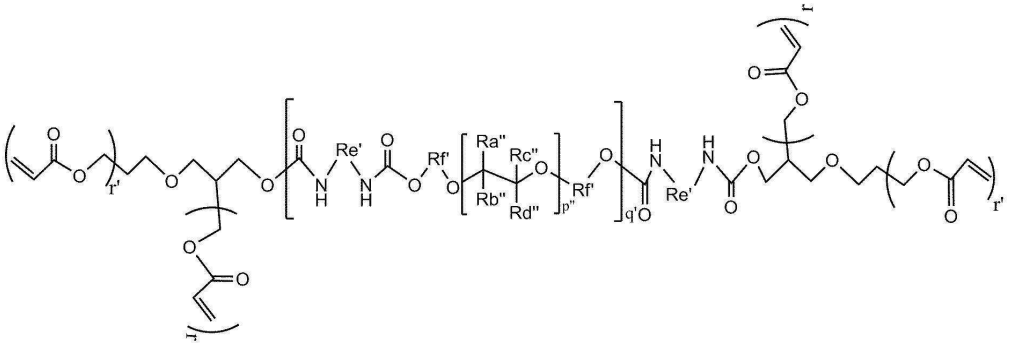


[0127]

[0128] 상기 화학식 2A-1에서, 상기 p'는 1 내지 50인 정수이고, 상기 q는 1 내지 15인 정수이다. 상기 p'는 바람직하게는 1 내지 45인 정수, 보다 바람직하게는 1 내지 40인 정수일 수 있다.

[0130] 또는, 상기 올리고머는 하기 화학식 2B로 표시되는 올리고머일 수 있다.

[0131] [화학식 2B]

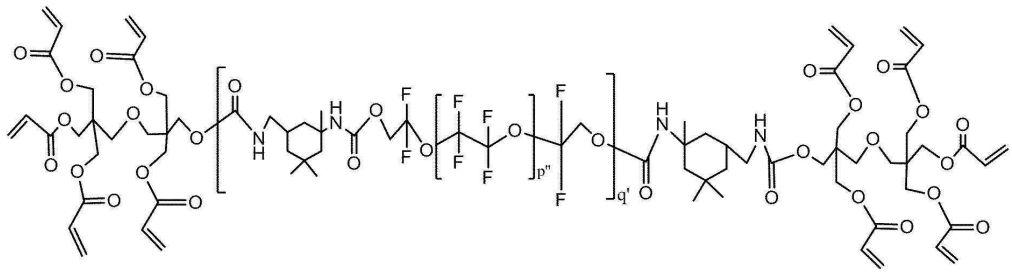


[0132]

[0133] 상기 화학식 2B에서, 상기 R_a", R_b", R_c" 및 R_d"는 각각 독립적으로 불소 원소 또는 불소 원소로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 3의 알킬기이고, 상기 R_e'는 지방족 탄화수소기 또는 방향족 탄화수소기고, 상기 R_f'는 불소 원소로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 5의 알킬렌기이고, 상기 r은 1 내지 2인 정수이고, 상기 r'는 1 내지 3인 정수이고, 상기 p'는 1 내지 50인 정수이고, 상기 q'는 1 내지 15인 정수이다. 상기 p는 바람직하게는 1 내지 45인 정수, 보다 바람직하게는 1 내지 40인 정수일 수 있다.

[0135] 구체적인 예를 들어, 상기 화학식 2B로 표시되는 올리고머는 하기 화학식 2B-1로 표시되는 올리고머일 수 있다.

[0136] [화학식 2B-1]



[0137]

[0138] 상기 화학식 2B-1에서, 상기 p는 1 내지 50인 정수이고, 상기 q는 1 내지 15인 정수이다. 이때, 상기 p는 바람직하게는 1 내지 45인 정수이고, 보다 바람직하게는 1 내지 40인 정수이다.

[0139] 한편, 상기 올리고머의 중량평균분자량(MW)은 반복 단위의 개수에 의해 조절될 수 있으며, 약 500 내지 200,000, 구체적으로 1,000 내지 150,000, 더욱 구체적으로 2,000 내지 100,000 일 수 있다. 상기 올리고머의 중량평균분자량이 상기 범위 내인 경우, 유기용매와의 친화성이 높아 분산이 잘 이루어질 수 있고, 표면 장력을 일정 수준 이하로 낮추어 전해질의 젖음성을 개선할 수 있으며, 리튬염의 분해 반응을 억제하고, 리튬 이온이 부반응을 일으키는 것을 방지할 수 있다.

[0140] 이때, 상기 올리고머는 상기 리튬 이차 전해질 100 중량부에 대하여 0.1 중량부 내지 5 중량부, 바람직하게는 0.1 중량부 내지 3 중량부, 보다 바람직하게는 0.1 중량부 내지 1 중량부로 포함될 수 있다. 상기 올리고머가 상기 범위 내로 포함되는 경우, 리튬 이온의 이동성 및 이온전도도를 일정수준 이상 유지하여 부반응이 억제되면서도 계면활성제로 작용하여 전지 내 계면 저항을 최소화할 수 있다.

[0142] **(3) 리튬염**

[0143] 상기 리튬염은, 리튬 이차 전지용 전해질에 1M 내지 3M, 바람직하게는 1M 내지 2M, 보다 바람직하게는 1M 내지 1.5M의 몰 농도로 포함될 수 있다. 상기 리튬염이 상기 몰 농도 범위 내로 포함되는 경우, 리튬 이온이 충분히 공급되어, 리튬 이온 수율(Li+ transference number) 및 리튬 이온의 해리도가 향상되어 전지의 출력 특성이 향상될 수 있다.

[0144] 통상적으로, 리튬염은 $LiPF_6$, $LiBF_4$, $LiSbF_6$, $LiAsF_6$, $LiClO_4$, $LiN(C_2F_5SO_2)_2$, $LiN(CF_3SO_2)_2$, CF_3SO_3Li, $LiC(CF_3SO_2)_3$, LiC_4BO_8, LiTFSI, LiFSI 및 $LiClO_4$로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나 이상의 화합물을 포함할 수 있으며, 바람직하게는 $LiPF_6$ 및/또는 $LiBF_4$을 포함할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0145] 리튬염 중 특히, $LiPF_6$ 및/또는 $LiBF_4$가 일반적으로 이온전도도가 높아서 많이 사용되고 있다. 그러나, 고온에서 유기 용매가 분해되는 경우, 상기 유기 용매의 분해 산물과 상기 리튬염의 음이온인 PF_6^- 등이 반응하며 PF_5와 같은 루이스 산(Lewis acid) 부산물을 발생시킬 수 있다. 루이스 산 부산물의 경우, 유기용매의 자발적인 분해 반응을 촉진시키고, 전극 계면 상에 형성되어 있는 SEI 막을 붕괴하는 부반응을 일으킨다. 상기 부반응이 억제되지 않는 경우, 전지 내 저항이 급격히 상승하고, 전지의 용량 특성 등이 저하될 수 있다.

[0146] 보다 구체적으로, 리튬염으로서 $LiPF_6$를 사용하는 경우, 음이온인 PF_6^-가 음극 쪽에서 전자를 잃게 되며 PF_5 가 생성될 수 있다. 이때, 하기와 같은 화학반응이 연쇄적으로 진행될 수 있다.

[0147]

$$LiPF_6 \rightleftharpoons LiF + PF_5$$

$$PF_5 + H_2O \rightarrow POF_3 + 2HF$$

$$POF_3 + H_2O \rightarrow POF_2(OH) + HF$$

$$POF_3 + 2xLi^+ + 2xe^- \rightarrow LixPF_{3-x}O + xLiF$$

[0149] 상기 연쇄적인 반응이 진행되는 경우, 발생되는 HF를 비롯한 다른 부산물에 의하여 유기 용매의 분해나 SEI 막

과의 부반응이 발생되어 전지의 성능이 지속적으로 저하될 수 있다. 따라서, 본 발명의 경우, 상기와 같은 문제점을 해소하기 위하여 상기에서 설명한 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 첨가제 및 화학식 2로 표시되는 단위를 포함하고, 말단에 아크릴레이트기를 포함하는 올리고머를 리튬 이차 전지용 전해질에 추가하여 사용한다.

[0151] **(4) 유기용매**

[0152] 본 명세서에 따른 리튬 이차전지용 비수전해액에 있어서, 상기 유기용매는 환형 카보네이트계 유기용매, 선형 카보네이트계 유기용매 또는 이들의 혼합 유기용매를 포함할 수 있다.

[0153] 상기 환형 카보네이트계 유기용매는 고점도의 유기용매로서 유전율이 높아 전해질 내의 리튬염을 잘 해리시킬 수 있는 유기용매로서, 그 구체적인 예로 에틸렌 카보네이트(EC), 프로필렌 카보네이트(PC), 1,2-부틸렌 카보네이트, 2,3-부틸렌 카보네이트, 1,2-펜틸렌 카보네이트, 2,3-펜틸렌 카보네이트 및 비닐렌 카보네이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나 이상의 유기용매를 포함할 수 있으며, 이 중에서도 에틸렌 카보네이트를 포함할 수 있다.

[0154] 또한, 상기 선형 카보네이트계 유기용매는 저점도 및 저유전율을 가지는 유기용매로서, 그 대표적인 예로 디메틸 카보네이트(dimethyl carbonate, DMC), 디에틸 카보네이트(diethyl carbonate, DEC), 디프로필 카보네이트, 에틸메틸 카보네이트(EMC), 메틸프로필 카보네이트 및 에틸프로필 카보네이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나 이상의 유기용매를 사용할 수 있으며, 구체적으로 에틸메틸 카보네이트(EMC)를 포함할 수 있다.

[0155] 또한, 상기 유기용매는 높은 이온 전도율을 갖는 전해액을 제조하기 위하여, 상기 환형 카보네이트계 유기용매 및/또는 선형 카보네이트계 유기용매에 선형 에스테르계 유기용매 및/또는 환형 에스테르계 유기용매를 추가로 포함할 수도 있다

[0156] 이러한 선형 에스테르계 유기용매는 그 구체적인 예로 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, 프로필 아세테이트, 메틸 프로피오네이트, 에틸 프로피오네이트, 프로필 프로피오네이트 및 부틸 프로피오네이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나 이상의 유기용매를 들 수 있다.

[0157] 또한, 상기 환형 에스테르계 유기용매로는 γ-부티로락톤, γ-발레로락톤, γ-카프로락톤, σ-발레로락톤 및 ε-카프로락톤으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나 이상의 유기용매를 들 수 있다.

[0158] 한편, 상기 유기용매는 필요에 따라 리튬 이차전지용 전해액에 통상적으로 사용되는 유기용매를 제한 없이 추가하여 사용할 수 있다. 예를 들면, 에테르계 유기용매, 아미드계 유기용매 및 니트릴계 유기용매 중 적어도 하나 이상의 유기용매를 추가로 포함할 수도 있다.

[0160] **리튬 이차 전지**

[0161] 다음으로, 본 발명에 따른 리튬 이차 전지를 설명한다. 본 발명의 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지는, 양극, 음극 및 상기 리튬 이차 전지용 전해질을 포함하며, 선택적으로 세퍼레이터를 더 포함한다. 한편, 상기 리튬 이차 전지용 전해질에 대해서는 상술한 내용과 동일하므로, 구체적인 설명을 생략한다.

[0163] **(1) 양극**

[0164] 상기 양극은 양극 집전체 상에 양극 활물질, 바인더, 도전재 및 용매 등을 포함하는 양극 활물질 슬러리를 코팅하여 제조할 수 있다.

[0165] 상기 양극은 양극 집전체 상에 양극 활물질, 바인더, 도전재 및 용매 등을 포함하는 양극 활물질 슬러리를 코팅하여 제조할 수 있다.

[0166] 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.

[0167] 상기 양극 활물질은 리튬의 가역적인 인터칼레이션 및 디인터칼레이션이 가능한 화합물로서, 구체적으로는 코발

트, 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, $LiMnO_2$, $LiMn_2O_4$ 등), 리튬-코발트계 산화물(예를 들면, $LiCoO_2$ 등), 리튬-니켈계 산화물(예를 들면, $LiNiO_2$ 등), 리튬-니켈-망간계 산화물(예를 들면, $LiNi_{1-Y1}Mn_{Y1}O_2$(여기에서, $0<Y1<1$), $LiMn_{2-z1}Ni_{z1}O_4$(여기에서, $0<Z1<2$) 등), 리튬-니켈-코발트계 산화물(예를 들면, $LiNi_{1-Y2}Co_{Y2}O_2$(여기에서, $0<Y2<1$) 등), 리튬-망간-코발트계 산화물(예를 들면, $LiCo_{1-Y3}Mn_{Y3}O_2$(여기에서, $0<Y3<1$), $LiMn_{2-z2}Co_{z2}O_4$(여기에서, $0<Z2<2$) 등), 리튬-니켈-망간-코발트계 산화물(예를 들면, $Li(Ni_{p1}Co_{q1}Mn_{r1})O_2$(여기에서, $0<p1<1$, $0<q1<1$, $0<r1<1$, $p1+q1+r1=1$) 또는 $Li(Ni_{p2}Co_{q2}Mn_{r2})O_4$(여기에서, $0<p2<2$, $0<q2<2$, $0<r2<2$, $p2+q2+r2=2$) 등), 또는 리튬-니켈-코발트-전이금속(M) 산화물(예를 들면, $Li(Ni_{p3}Co_{q3}Mn_{r3}M_{S1})O_2$(여기에서, M은 Al, Fe, V, Cr, Ti, Ta, Mg 및 Mo로 이루어지는 군으로부터 선택되고, p3, q3, r3 및 s1은 각각 독립적인 원소들의 원자분율로서, $0<p3<1$, $0<q3<1$, $0<r3<1$, $0<s1<1$, $p3+q3+r3+s1=1$이다) 등) 등을 들 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 화합물이 포함될 수 있다.

[0168] 이중에서도 전지의 용량 특성 및 안정성을 높일 수 있다는 점에서 상기 리튬 복합금속 산화물은 $LiCoO_2$, $LiMnO_2$, $LiNiO_2$, 리튬 니켈망간코발트 산화물(예를 들면, $Li(Ni_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.2})O_2$, $Li(Ni_{0.5}Mn_{0.3}Co_{0.2})O_2$, 또는 $Li(Ni_{0.8}Mn_{0.1}Co_{0.1})O_2$ 등), 또는 리튬 니켈코발트알루미늄 산화물(예를 들면, $LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$ 등) 등일 수 있으며, 리튬 복합금속 산화물을 형성하는 구성원소의 종류 및 함량비 제어에 따른 개선 효과의 현저함을 고려할 때 상기 리튬 복합금속 산화물은 $Li(Ni_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.2})O_2$, $Li(Ni_{0.5}Mn_{0.3}Co_{0.2})O_2$, $Li(Ni_{0.7}Mn_{0.15}Co_{0.15})O_2$ 또는 $Li(Ni_{0.8}Mn_{0.1}Co_{0.1})O_2$ 등일 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다.

[0169] 상기 바인더는 활물질과 도전재 등의 결합과 집전체에 대한 결합에 조력하는 성분으로서, 이러한 바인더의 예로는, 폴리불화비닐리덴, 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로우즈(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로우즈, 재생 셀룰로우즈, 폴리비닐피롤리돈, 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌(PE), 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌-디엔 테르 폴리머(EPDM), 술폰화 EPDM, 스티렌-부타디엔 고무, 불소 고무, 다양한 공중합체 등을 들 수 있다.

[0170] 상기 도전재는 양극 활물질의 도전성을 더욱 향상시키기 위한 성분으로서, 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 그라파이트; 카본블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 퍼니스 블랙, 램프 블랙, 서멀 블랙 등의 탄소계 물질; 탄소 섬유나 금속 섬유 등의 도전성 섬유; 불화 카본, 알루미늄, 니켈 분말 등의 금속 분말; 산화아연, 티탄산 칼륨 등의 도전성 위스키; 산화 티탄 등의 도전성 금속 산화물; 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 소재 등이 사용될 수 있다.

[0171] 상기 용매는 NMP(N-methyl-2-pyrrolidone) 등의 유기용매를 포함할 수 있으며, 상기 양극 활물질, 및 선택적으로 바인더 및 도전재 등을 포함할 때 바람직한 점도가 되는 양으로 사용될 수 있다.

[0173] **(2) 음극**

[0174] 상기 음극은 예를 들어, 음극 집전체 상에 음극 활물질, 바인더, 도전재 및 용매 등을 포함하는 음극 활물질 슬러리를 코팅하여 제조할 수 있다.

[0175] 상기 음극 집전체는 일반적으로 3㎛ 내지 500㎛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.

[0176] 상기 음극 활물질로는 천연흑연, 인조흑연, 탄소질재료; 리튬 함유 티타늄 복합 산화물(LTO), Si, Sn, Li, Zn, Mg, Cd, Ce, Ni 또는 Fe인 금속류(Me); 상기 금속류(Me)로 구성된 합금류; 상기 금속류(Me)의 산화물; 및 상기 금속류(Me)와 탄소와의 복합체로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 또는 2종 이상의 음극 활물질을 들 수 있다.

[0177] 상기 바인더는 도전재, 활물질 및 집전체 간의 결합에 조력하는 성분으로서, 이러한 바인더의 예로는, 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF), 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로우즈(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로우즈, 재

생 셀룰로우즈, 폴리비닐피롤리돈, 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌-디엔 폴리머(EPDM), 술폰화-EPDM, 스티렌-부타디엔 고무, 불소 고무, 이들의 다양한 공중합체 등을 들 수 있다.

[0178] 상기 도전재는 음극 활물질의 도전성을 더욱 향상시키기 위한 성분으로서, 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 위스키; 산화티탄 등의 도전성 금속 산화물; 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 소재 등이 사용될 수 있다.

[0179] 상기 용매는 물 또는 NMP(N-methyl-2-pyrrolidone) 등의 유기용매를 포함할 수 있으며, 상기 음극 활물질, 및 선택적으로 바인더 및 도전재 등을 포함할 때 바람직한 점도가 되는 양으로 사용될 수 있다.

[0181] **(3) 세퍼레이터**

[0182] 상기 세퍼레이터로는 종래에 세퍼레이터로 사용된 통상적인 다공성 고분자 필름, 예를 들어 에틸렌 단독중합체, 프로필렌 단독중합체, 에틸렌/부텐 공중합체, 에틸렌/헥센 공중합체 및 에틸렌/메타크릴레이트 공중합체 등과 같은 폴리올레핀계 고분자로 제조한 다공성 고분자 필름을 단독으로 또는 이들을 적층하여 사용할 수 있으며, 또는 통상적인 다공성 부직포, 예를 들어 고융점의 유리 섬유, 폴리에틸렌테레프탈레이트 섬유 등으로 된 부직포를 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0184] 이하, 구체적인 실시예를 통해 본 발명을 보다 구체적으로 설명한다. 다만, 하기 실시예는 본 발명의 이해를 돕기 위한 예시일 뿐, 본 발명의 범위를 한정하는 것은 아니다. 본 기재의 범주 및 기술사상 범위 내에서 다양한 변경 및 수정이 가능함은 당업자에게 있어서 명백한 것이며, 이러한 변형 및 수정이 첨부된 특허청구범위에 속하는 것은 당연한 것이다.

[0185] **[실시예]**

[0186] **1. 실시예 1**

[0187] **(1) 리튬 이차 전지용 전해질 제조**

[0188] 유기 용매로서 에틸렌 카보네이트 (EC)와 에틸 메틸 카보네이트(EMC)를 30:70 부피비로 혼합하고, $LiPF_6$가 1M 농도가 되도록 첨가하여 비수성 유기용매를 제조하였다. 상기 비수성 유기용매 99.3 g에 화학식 1E-1로 표시되는 화합물 0.5g과 화학식 2A-1로 표시되는 올리고머(중량평균분자량(Mw)=7,400g/mol, p'=5, q=10) 0.2g을 첨가하여 리튬 이차 전지용 전해질을 제조하였다.

[0190] **(2) 리튬 이차 전지 제조**

[0191] 양극 활물질($LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2$; NCM)과 도전재인 카본 블랙(carbon black), 바인더인 PVDF를 97:1.5:1.5 중량비로 용매인 N-메틸-2-피롤리돈(NMP)에 첨가하여 양극 활물질 슬러리를 제조하였다. 상기 양극 활물질 슬러리를 두께가 20㎛ 정도의 양극 집전체인 알루미늄(Al) 박막에 도포 후 건조시킨 뒤, 롤 프레스(roll press)를 실시하여 양극을 제조하였다.

[0192] 음극 활물질 (탄소 분말:SiO=90:5 중량비)과 바인더인 스티렌부타디엔고무(SBR), 증점제인 카르복시메틸셀룰로우즈(CMC) 및 도전재인 카본 블랙(carbon black)을 95:3:1:1 중량비로 용매인 N-메틸-2-피롤리돈(NMP)에 첨가하여 음극 활물질 슬러리를 제조하였다. 상기 음극 활물질 슬러리를 두께가 10㎛의 음극 집전체인 구리(Cu) 박막에 도포 후 건조시킨 뒤, 롤 프레스(roll press)를 실시하여 음극을 제조하였다.

[0193] 상기 양극, 음극 및 폴리프로필렌/폴리에틸렌/폴리프로필렌 (PP/PE/PP) 3층으로 이루어진 세퍼레이터를 이용하여 전극조립체를 제조한 후, 이를 파우치형 이차 전지 케이스에 수납한 다음, 상기 파우치형 이차 전지 케이스 내부에 상기 리튬 이차 전지용 전해질을 주입하여 리튬 이차 전지를 제조하였다.

[0195] 2. 실시예 2

[0196] 비수성 유기용매 94.8 g에 화학식 1E-1로 표시되는 화합물 5.0g과 화학식 2A-1로 표시되는 올리고머(중량평균분자량(Mw)=7,400g/mol, p'=5, q=10) 0.2g을 첨가한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬 이차 전지용 액체 전해질 및 리튬 이차 전지를 제조하였다.

[0198] 3. 실시예 3

[0199] 화학식 1E-1로 표시되는 화합물 0.5g 대신 화학식 1B-1로 표시되는 화합물 0.5 g 첨가한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬 이차 전지용 액체 전해질 및 리튬 이차 전지를 제조하였다.

[0201] 4. 실시예 4

[0202] 화학식 1E-1로 표시되는 화합물 5.0g 대신 화학식 1B-1로 표시되는 화합물 5.0 g 첨가한 것을 제외하고는 실시예 2와 동일한 방법으로 리튬 이차 전지용 액체 전해질 및 리튬 이차 전지를 제조하였다.

[0204] 5. 실시예 5

[0205] 올리고머인 화학식 2A-1로 표시되는 올리고머 0.2g 대신, 화학식 2B-1로 표시되는 올리고머(중량평균분자량(Mw)=7,570g/mol, p'=5, q=10) 0.2g 첨가한 것을 제외하고는 실시예 3과 동일한 방법으로 리튬 이차 전지용 액체 전해질 및 리튬 이차 전지를 제조하였다.

[0207] 6. 실시예 6

[0208] 비수성 유기용매 94.5 g에 화학식 1B-1로 표시되는 화합물 0.5g을 첨가하고, 화학식 2A-1로 표시되는 올리고머(중량평균분자량(Mw)=7,400g/mol, p'=5, q=10) 5.0 g을 첨가한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬 이차 전지용 액체 전해질 및 리튬 이차 전지를 제조하였다.

[0210] 7. 실시예 7

[0211] 올리고머인 화학식 2A-1로 표시되는 올리고머 대신 화학식 2B-1로 표시되는 올리고머(중량평균분자량(Mw)=7,570g/mol, p'=5, q=10) 5g을 첨가한 것을 제외하고는 실시예 6와 동일한 방법으로 리튬 이차 전지용 액체 전해질 및 리튬 이차 전지를 제조하였다.

[0213] [비교예]

[0214] 1. 비교예 1

[0215] 리튬 이차 전지용 전해질을 제조할 때, 화학식 1E-1로 표시되는 화합물을 첨가하지 않은 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬 이차 전지용 전해질 및 리튬 이차 전지를 제조하였다.

[0217] 2. 비교예 2

[0218] 리튬 이차 전지용 전해질을 제조할 때, 화학식 2A-1로 표시되는 올리고머를 첨가하지 않은 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬 이차 전지용 전해질 및 리튬 이차 전지를 제조하였다.

[0220] 3. 비교예 3

[0221] 리튬 이차 전지용 전해질을 제조할 때, 화학식 1E-1로 표시되는 화합물 및 화학식 2A-1로 표시되는 올리고머를 모두 첨가하지 않은 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬 이차 전지용 전해질 및 리튬 이차 전지

를 제조하였다.

[0223] **[실험예]**

[0224] **1. 실험예 1: 고온(45℃) 용량 유지율 및 저항 증가율 측정**

[0225] 실시예 1 내지 7 및 비교예 1 내지 3에 따라 제조된 리튬 이차 전지에 대하여 200 mA 전류(0.1 C rate)로 포메이션(formation)을 진행한 뒤, 이때의 방전 용량을 초기 용량으로 설정하고, 이때 측정된 저항을 초기 저항으로 설정하였다. 이후, 4.2 V, 660 mA (0.33 C, 0.05 C cut-off) CC/CV 충전과 2.5 V, 660 mA (0.33 C) CC 방전을 고온(45℃)에서 각각 200회 진행한 후 방전 용량과 저항을 측정하였다. 이때 측정된 200번째 방전 용량과 초기 용량을 비교하여 용량 유지율을 계산하였고, 이때 측정된 저항과 초기 저항을 비교하여 저항 증가율을 계산하고 그 결과를 표 1에 나타내었다.

표 1

[0226]

	용량 유지율(%)	저항 증가율(%)
실시예 1	98.0	1.5
실시예 2	89.2	10.2
실시예 3	98.5	1.2
실시예 4	95.2	5.4
실시예 5	96.5	3.5
실시예 6	92.1	9.5
실시예 7	90.2	12.7
비교예 1	82.4	25.4
비교예 2	85.3	22.9
비교예 3	74.5	35.7

[0228] 상기 표 1을 참조하면, 실시예에 따라 제조된 리튬 이차 전지의 용량 유지율이 비교예에 따라 제조된 이차전지에 비하여 모두 높은 반면, 저항 증가율은 모두 낮은 것을 확인할 수 있다.

[0230] **2. 실험예 2: 고온(60℃) 저장 특성 측정**

[0231] 실시예 1 내지 7 및 비교예 1 내지 3에 따라 제조된 리튬 이차 전지에 대하여 0.33C rate로 4.2V까지 정전류/정전압 조건으로 충전 및 0.05C cut off 충전을 실시하고, 0.33C 2.5V로 방전한 뒤의 방전 용량을 초기 용량으로 설정하고, 이 때의 저항을 초기 저항으로 설정하였다. 이어서 0.33C rate로 4.2V까지 정전류/정전압 조건 충전 및 0.05C cut off 충전을 실시하고, 60℃에서 10주(10 weeks)간 보관한 뒤의 잔존 용량 및 저항을 측정하였다. 이때, 측정된 방전 용량과 초기 용량을 비교하여 용량 유지율을 계산하였고, 이때, 측정된 저항과 초기 저항을 비교하여 저항 증가율을 계산하여 표 2에 나타내었다.

표 2

[0232]

	용량 유지율 (%)	저항 증가율 (%)
실시예 1	95.4	5.4
실시예 2	80.3	21.2
실시예 3	97.5	3.5
실시예 4	91.2	10.5
실시예 5	92.5	8.1
실시예 6	84.7	5.4
실시예 7	81.5	25.8
비교예 1	72.9	36.5
비교예 2	75.2	32.4
비교예 3	67.5	49.2

[0234] 상기 표 2를 참조하면, 실시예에 따라 제조된 리튬 이차 전지가 비교예에 따라 제조된 리튬 이차전지에 비하여 고온 저장 시 잔존 용량 유지율은 높으면서도, 저항 증가율은 낮은 것을 확인할 수 있다.

[0236] **3. 실험예 3: 고온 안전성 실험**

[0237] 실시예 1 내지 7 및 비교예 1 내지 3에 따라 제조된 리튬 이차 전지에 대하여, 60℃ 온도 조건에서 SOC 100% 상태(4.15 V)로 10주(10weeks) 동안 고온 저장하였다. 이후, 10주 후, 초기(1주)에 측정된 전지의 부피를 기준으로 부피 증가율을 측정하였다. 그 결과를 하기 표 3에 나타내었다.

표 3

[0238]

	60℃ 저장 10주 후 부피 증가율(%)
실시예 1	7.5
실시예 2	25.4
실시예 3	5.1
실시예 4	12.4
실시예 5	10.5
실시예 6	18.4
실시예 7	28.5
비교예 1	39.5
비교예 2	38.4
비교예 3	50.6

[0240] 상기 표 3을 참조하면, 실시예에 따라 제조된 리튬 이차 전지가 비교예에 따라 제조된 리튬 이차전지에 비하여 고온 저장 시에도 부피 증가율이 낮아 고온에서 장기간 저장하는 경우에도, 전지의 안전성이 더 우수한 것을 확인할 수 있다.

[0242] **4. 실험예 4: 음이온 안정화 평가**

[0243] 실시예 1, 2, 3 및 6에서 제조된 리튬 이차전지용 전해질과 비교예 1 내지 3에서 제조된 리튬 이차 전지용 전해질을 각각 60℃에서 2주간 보관한 후, NMR 분석기(1H Bruker 700MHz NMR, 용매 테트라메틸실란(TMS))를 이용하여 전해질 내의 PO_2F_2 피크의 적분값(integration value)을 확인하여 음이온 안정화도를 평가하였다. 그 결과를 하기 표 4에 나타내었다. 이때, PO_2F_2 피크의 적분값(integration value)은 그 수치가 높을수록 PF_6^- 음이온이 더 분해되어 불안정하다는 것을 의미한다.

표 4

[0244]

	PO_2F_2 피크의 적분값 (integration value)
실시예 1	0.95
실시예 2	0.71
실시예 3	1.02
실시예 6	0.75
비교예 1	2.54
비교예 2	1.01
비교예 3	3.12

[0246] 상기 실시예 1, 2, 3, 6에 따라 제조된 리튬 이차 전지용 전해질의 경우 비교예 1 내지 3에서 제조된 리튬 이차 전지용 전해질에 비하여 음이온 안정화도가 더 높은 것을 확인할 수 있다.