



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)**

(11) 공개번호 10-2020-0089623  
(43) 공개일자 2020년07월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
H01M 10/0567 (2010.01) H01M 10/052 (2010.01)  
(52) CPC특허분류  
H01M 10/0567 (2013.01)  
H01M 10/052 (2013.01)  
(21) 출원번호 10-2020-0005265  
(22) 출원일자 2020년01월15일  
심사청구일자 2020년07월16일  
(30) 우선권주장  
1020190006094 2019년01월17일 대한민국(KR)

(71) 출원인  
주식회사 엘지화학  
서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)  
(72) 발명자  
김슬기  
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원  
임영민  
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원  
김하은  
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원  
(74) 대리인  
특허법인태평양

전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 리튬 이차전지용 비수전해액 및 이를 포함하는 리튬 이차전지

**(57) 요약**

본 발명은 리튬 이차전지용 비수전해액 및 이를 포함하는 리튬 이차전지에 관한 것으로, 구체적으로 리튬염; 유기 용매; 제1 첨가제 및 제2 첨가제를 포함하며, 상기 제1 첨가제는 화학식 1로 표시되는 화합물이고, 상기 제2 첨가제는 화학식 2로 표시되는 화합물인 리튬 이차전지용 비수전해액 및 이를 포함하는 리튬 이차전지에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류  
H01M 2300/0025 (2013.01)

---

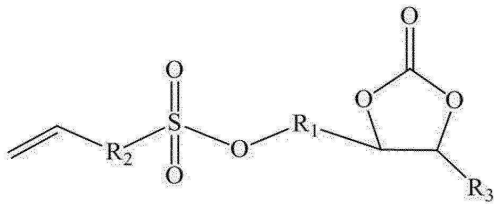
**명세서**

**청구범위**

**청구항 1**

리튬염; 유기 용매; 제1 첨가제 및 제2 첨가제를 포함하며,  
 상기 제1 첨가제는 하기 화학식 1로 표시되는 화합물이고,  
 상기 제2 첨가제는 하기 화학식 2로 표시되는 화합물인 것인 리튬 이차전지용 비수전해액.

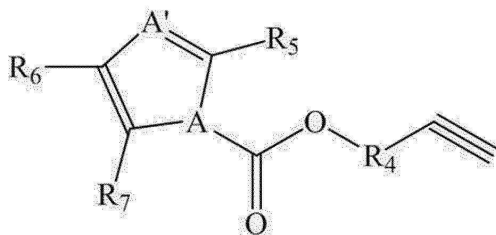
[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 5의 알킬렌기이고, R<sub>3</sub>는 수소 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 5의 알킬기이다.

[화학식 2]



상기 화학식 2에서,

상기 A 및 A'는 각각 독립적으로 O, S 또는 N이고,

R<sub>4</sub>는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 5의 알킬렌기이며,

R<sub>5</sub> 내지 R<sub>7</sub>은 각각 독립적으로 수소 또는 탄소수 1 내지 4의 알킬기이다.

**청구항 2**

청구항 1에 있어서,

상기 화학식 1에서, R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>는 각각 독립적으로 비치환된 탄소수 1 내지 4의 알킬렌기이고, R<sub>3</sub>는 수소 또는 탄소수 1 내지 3의 알킬기인 것인 리튬 이차전지용 비수전해액.

**청구항 3**

청구항 1에 있어서,

상기 화학식 1에서, R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>는 각각 독립적으로 비치환된 탄소수 1 내지 3의 알킬렌기이고, R<sub>3</sub>는 수소인 것인

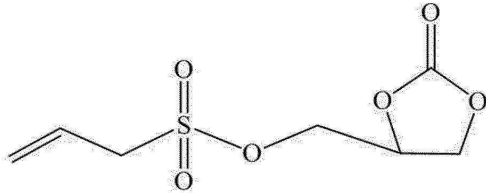
리튬 이차전지용 비수전해액.

**청구항 4**

청구항 1에 있어서,

상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 하기 화학식 1a로 표시되는 화합물인 것인 리튬 이차전지용 비수전해액.

[화학식 1a]



**청구항 5**

청구항 1에 있어서,

상기 화학식 1로 표시되는 화합물의 함량은 비수전해액 전체 중량을 기준으로 0.01 중량% 내지 5 중량%인 것인 리튬 이차전지용 비수전해액.

**청구항 6**

청구항 1에 있어서,

상기 화학식 2에서, 상기 A 및 A'는 모두 N이고,

R<sub>4</sub>는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 3의 알킬렌기이며,

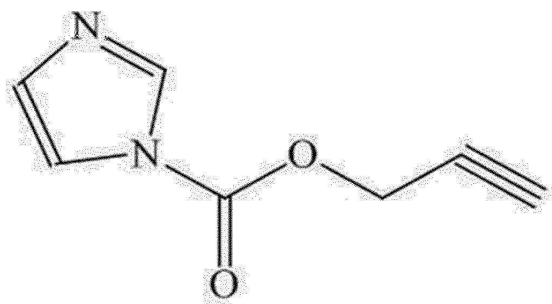
R<sub>5</sub> 내지 R<sub>7</sub>은 각각 독립적으로 수소 또는 탄소수 1 내지 3의 알킬기인 것인 리튬 이차전지용 비수전해액.

**청구항 7**

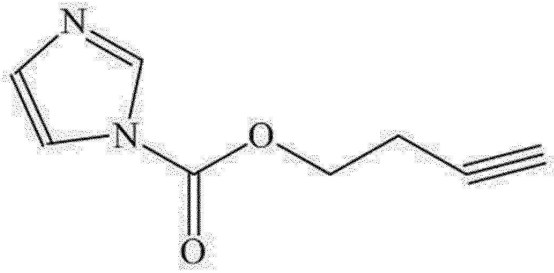
청구항 1에 있어서,

상기 화학식 2로 표시되는 화합물은 하기 화학식 2a 및 화학식 2b로 표시되는 화합물들로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나인 것인 리튬 이차전지용 비수전해액.

[화학식 2a]



[화학식 2b]



**청구항 8**

청구항 1에 있어서,

상기 제1 첨가제:제2 첨가제의 중량비는 1:0.01 내지 1:10인 것인 리튬 이차전지용 비수전해액.

**청구항 9**

청구항 1에 있어서,

상기 리튬 이차전지용 비수전해액은 할로젠 치환 또는 비치환된 환형 카보네이트계 화합물, 니트릴계 화합물, 포스페이트계 화합물, 보레이트계 화합물, 셀레이트계 화합물, 설통계 화합물 및 리튬염계 화합물로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나 이상의 SEI 막 형성용 첨가제를 추가로 포함하는 것인 리튬 이차전지용 비수전해액.

**청구항 10**

청구항 1의 리튬 이차전지용 비수전해액을 포함하는 것인 리튬 이차전지.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 리튬 이차전지용 비수전해액 및 이를 포함하는 리튬 이차전지에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 최근 에너지 저장 기술 개발에 대한 관심 갈수록 높아지고 있으며, 휴대폰, 캠코더 및 노트북 PC, 나아가서는 전기 자동차에까지 그 적용분야가 확대되면서 전기화학소자의 연구와 개발에 대한 노력이 점점 구체화되고 있다.

[0003] 전기화학소자 중에서도 충방전이 가능한 이차전지의 개발에 대한 관심이 대두되고 있으며, 특히 1990년대 초에 개발된 리튬 이차전지는 작동 전압이 높고 에너지 밀도가 월등히 크다는 장점에서 각광 받고 있다.

[0004] 현재 적용되고 있는 리튬 이차전지는 리튬이온을 흡장 및 방출할 수 있는 카본계 음극과, 리튬 함유 전이금속 산화물 등으로 이루어진 양극 및 카보네이트계 유기용매에 리튬염이 적당량 용해된 비수전해액으로 구성된다.

[0005] 리튬 이차전지는 충전에 의해 양극으로부터 나온 리튬 이온이 음극, 예컨대 카본 입자 내에 삽입되고 방전시 다시 탈리되는 현상을 반복하면서 에너지를 전달하여 충방전이 가능하게 된다.

[0006] 한편, 리튬 이차전지의 초기 충전시에 양극으로 나온 반응성 강한 리튬 이온이 탄소계 음극과 반응하여 유기물 질 및 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Li<sub>2</sub>O, LiOH 등을 형성하게 되고 이것들은 음극의 표면에 일종의 부동태 피막(passivation layer)을 형성하게 된다. 이러한 피막을 고체 전해질 계면(solid electrolyte interface: SEI) 막이라고 한다.

- [0007] 상기 SEI 막은 최초 충전시 일단 형성되고 나면, 충방전 반복시에 리튬 이온과 탄소계 음극 또는 다른 물질과의 반응을 막아주고, 전해액과 음극 사이에서 리튬 이온만을 통과시키는 이온 터널로서의 역할을 수행하게 된다. 상기 이온 터널 효과에 의하여 SEI 막은 분자량이 큰 전해액의 유기 용매들이 탄소계 음극으로 이동하는 것을 봉쇄함으로써, 탄소계 음극 구조가 붕괴되는 것을 방지한다. 즉, 이 막이 형성되고 나면 리튬 이온은 다시 탄소계 음극이나 다른 물질과 부반응을 발생하지 않으므로, 이후 충방전시 리튬이온의 양을 가역적으로 유지하게 된다. 다시 말하면, 음극의 탄소 재료는 초기 충전시 전해액과 반응하여 음극표면에 패시베이션층(passivation layer)을 형성함으로써 더 이상의 전해액 분해가 발생하지 않고 안정적인 충방전을 유지할 수 있도록 해주는데, 이때, 음극표면의 패시베이션층 형성에 소모된 전하량은 비가역 용량으로서, 방전시 가역적으로 반응하지 않는 특징을 가지고 있는 것이며, 이러한 이유로 리튬이온 전지는 초기 충전 반응 이후 더 이상의 비가역 반응을 나타내지 않고 안정적인 수명 사이클을 유지할 수 있게 되는 것이다.
- [0008] 하지만, 만충전 상태에서 리튬 이온전지를 고온 저장(예: 4.15V 이상 100% 충전 후 60℃에서 저장)하는 경우, 시간이 경과함에 따라 SEI 막이 서서히 붕괴되는 문제가 있다.
- [0009] 이러한 SEI 막 붕괴는 음극 표면을 노출시키고, 노출된 음극 표면은 전해액 중 카보네이트계 용매가 반응하면서 분해되어, 지속적인 부반응을 야기한다. 더욱이, 이러한 부반응은 계속적으로 기체를 발생시킨다. 이때 생성되는 기체들은 그 종류에 관계없이 고온에서 지속적인 기체발생은 리튬 이온전지의 전지 내부 압력을 상승시키고 리튬 이동에 저항 요소로 작용함으로써 전지 두께를 팽창시키고 전지 성능 열화의 원인이 된다.
- [0010] 최근 리튬 이차전지의 적용 분야가 확대됨에 따라 고온 및 저온 환경과 같은 가혹한 환경에서 안정성 및 긴 수명 특성이 꾸준히 요구되고 있다. 이러한 성능은 전극 및 전해액의 초기 반응에 의해 형성된 상기 SEI 막에 의해 크게 좌우된다.
- [0011] 따라서, 리튬 이차 전지의 고온 사이클 특성 및 저온 출력을 향상시키기 위해서, 양극과 전해액의 부반응 억제와 음극 표면에 견고한 SEI 막을 형성할 수 있는 첨가제의 개발이 지속적으로 이루어지고 있다.

**선행기술문헌**

**특허문헌**

- [0012] (특허문헌 0001) 한국 공개특허공보 제2017-0033437호

**발명의 내용**

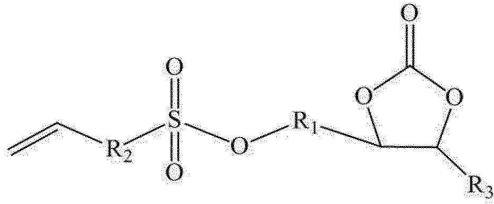
**해결하려는 과제**

- [0013] 본 발명은 전극 표면상에 안정한 피막을 형성할 수 있는 첨가제를 포함하는 리튬 이차전지용 비수전해액을 제공하고자 한다.
- [0014] 또한, 본 발명은 상기 리튬 이차전지용 비수전해액을 포함함으로써 고온 내구성이 향상된 리튬 이차전지를 제공하고자 한다.

**과제의 해결 수단**

- [0015] 일 구현예에 따르면, 본 발명은
- [0016] 리튬염; 유기 용매; 제1 첨가제 및 제2 첨가제를 포함하며,
- [0017] 상기 제1 첨가제는 하기 화학식 1로 표시되는 화합물이고,
- [0018] 상기 제2 첨가제는 하기 화학식 2로 표시되는 화합물인 리튬 이차전지용 비수전해액을 제공한다.

[0019] [화학식 1]

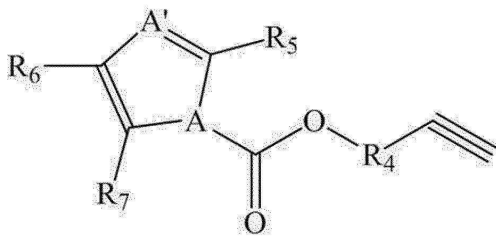


[0020]

[0021] 상기 화학식 1에서,

[0022] R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 5의 알킬렌기이고, R<sub>3</sub>는 수소 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 5의 알킬기이다.

[0024] [화학식 2]



[0025]

[0026] 상기 화학식 2에서,

[0027] 상기 A 및 A'는 각각 독립적으로 O, S 또는 N이고,

[0028] R<sub>4</sub>는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 5의 알킬렌기이며,

[0029] R<sub>5</sub> 내지 R<sub>7</sub>은 각각 독립적으로 수소 또는 탄소수 1 내지 4의 알킬기이다.

[0030] 상기 제1 첨가제:제2 첨가제의 중량비는 1:0.01 내지 1:10일 수 있다.

[0032] 다른 구현예에 따르면, 본 발명은 본 발명의 리튬 이차전지용 비수전해액을 포함하는 리튬 이차전지를 제공한다.

### 발명의 효과

[0033] 본 발명에 따르면, 전극 표면에 피막을 형성할 수 있는 2종의 화합물을 특정 비율로 혼합하여 포함함으로써, 양극 및 음극 표면에 안정한 부동태 피막을 형성하는 동시에, 리튬염의 음이온을 안정화할 수 있는 리튬 이차전지용 비수전해액을 제조할 수 있다. 또한, 이를 포함함으로써, 고온 저장 시 사이클 용량 특성 및 저항 증가 억제 등과 같은 제반 성능이 향상된 리튬 이차전지를 제조할 수 있다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0034] 이하, 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.

[0035] 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니며, 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.

[0036] 또한, 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.

[0037] 본 발명을 설명하기에 앞서, 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.

[0038] 한편, 본 명세서 내에서 "탄소수 a 내지 b"의 기재에 있어서, "a" 및 "b"는 구체적인 작용기에 포함되는 탄소 원자의 개수를 의미한다. 즉, 상기 작용기는 "a" 내지 "b" 개의 탄소원자를 포함할 수 있다. 예를 들어, "탄소수 1 내지 5의 알킬렌기"는 탄소수 1 내지 5의 탄소 원자를 포함하는 알킬렌기, 즉  $-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ,  $-\text{CH}_2(\text{CH}_2)\text{CH}-$ ,  $-\text{CH}(\text{CH}_2)\text{CH}_2-$  및  $-\text{CH}(\text{CH}_2)\text{CH}_2\text{CH}_2-$  등을 의미한다.

[0039] 상기 "알킬렌기"라는 용어는 분지된 또는 분지되지 않은 2가의 불포화 탄화수소기를 의미한다. 일 구현예에서, 상기 알킬렌기는 메틸렌기, 에틸렌기, 프로필렌기, 이소프로필렌기, 부틸렌기, 이소부틸렌기, tert-부틸렌기, 펜틸렌기, 3-펜틸렌기 등을 포함할 수 있다.

[0040] 또한, 본 명세서에서, "치환"이란 별도의 정의가 없는 한, 탄소에 결합된 적어도 하나 이상의 수소가 수소 이외의 원소로 치환된 것을 의미하며, 예를 들면, 탄소수 1 내지 3의 알킬기로 치환된 것을 의미한다.

[0042] **리튬 이차전지용 비수전해액**

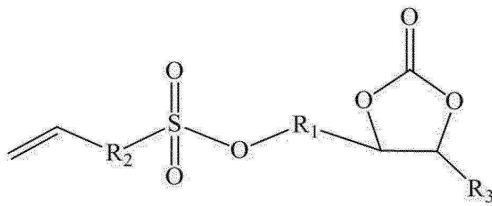
[0043] 일 구현예에 따르면, 본 발명은

[0044] 리튬염; 유기 용매; 제1 첨가제 및 제2 첨가제를 포함하며,

[0045] 상기 제1 첨가제는 하기 화학식 1로 표시되는 화합물이고,

[0046] 상기 제2 첨가제는 하기 화학식 2로 표시되는 화합물인 리튬 이차전지용 비수전해액을 제공한다.

[0047] [화학식 1]

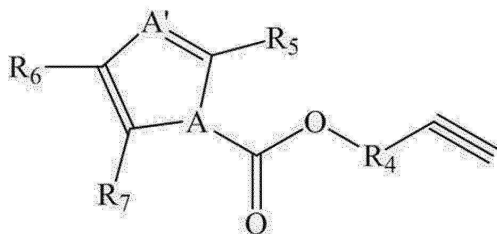


[0048]

[0049] 상기 화학식 1에서,

[0050] R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 5의 알킬렌기이고, R<sub>3</sub>는 수소 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 5의 알킬기이다.

[0052] [화학식 2]



[0053]

[0054] 상기 화학식 2에서,

[0055] 상기 A 및 A'는 각각 독립적으로 O, S 또는 N이고,

[0056] R<sub>4</sub>는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 5의 알킬렌기이며,

[0057] R<sub>5</sub> 내지 R<sub>7</sub>은 각각 독립적으로 수소 또는 탄소수 1 내지 4의 알킬기이다.

[0059] 이하, 본 발명의 리튬 이차전지용 비수전해액의 각 성분에 대해서 보다 구체적으로 설명한다.

[0061] (1) 리튬염

[0062] 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차전지용 비수전해액에 있어서, 상기 리튬염은 리튬 이차전지용 전해액에 통상적으로 사용되는 것들이 제한 없이 사용될 수 있으며, 예를 들어 상기 리튬염의 양이온으로 Li<sup>+</sup>를 포함하고, 음이온으로는 F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, N(CN)<sub>2</sub><sup>-</sup>, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, B<sub>10</sub>Cl<sub>10</sub><sup>-</sup>, PF<sub>6</sub><sup>-</sup>, CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub><sup>-</sup>, CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub><sup>-</sup>, AsF<sub>6</sub><sup>-</sup>, SbF<sub>6</sub><sup>-</sup>, AlCl<sub>4</sub><sup>-</sup>, AlO<sub>4</sub><sup>-</sup>, CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, BF<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>-</sup>, BC<sub>4</sub>O<sub>8</sub><sup>-</sup>, PF<sub>4</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>-</sup>, PF<sub>2</sub>C<sub>4</sub>O<sub>8</sub><sup>-</sup>, (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>PF<sub>4</sub><sup>-</sup>, (CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>PF<sub>3</sub><sup>-</sup>, (CF<sub>3</sub>)<sub>4</sub>PF<sub>2</sub><sup>-</sup>, (CF<sub>3</sub>)<sub>5</sub>PF<sup>-</sup>, C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, (CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N<sup>-</sup>, (FSO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N<sup>-</sup>, CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO<sup>-</sup>, (CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sup>-</sup>, (SF<sub>5</sub>)<sub>3</sub>C<sup>-</sup>, (CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>C<sup>-</sup>, CF<sub>3</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>7</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SCN<sup>-</sup> 및 (CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N<sup>-</sup>로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 어느 하나를 들 수 있다.

[0063] 구체적으로, 상기 리튬염은 LiCl, LiBr, LiI, LiClO<sub>4</sub>, LiBF<sub>4</sub>, LiB<sub>10</sub>Cl<sub>10</sub>, LiPF<sub>6</sub>, LiCF<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>, LiAlO<sub>4</sub>, LiCH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>, 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>C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>)로 이루어진 군으로부터 선택된 단일물 또는 2종 이상의 혼합물을 포함할 수 있다. 더욱 구체적으로 리튬염은 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 LiN(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>으로 이루어진 군으로부터 선택된 단일물 또는 2종 이상의 혼합물을 포함할 수 있다.

[0064] 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 리튬염의 농도가 3M을 초과하는 경우 비수전해액의 점도가 증가되어 리튬 이온 이동 효과가 저하되고 비수전해액 젖음성이 저하되므로, 전극 표면에 균일한 두께의 SEI 막을 형성하기 어렵다는 단점이 있다.

[0066] (2) 유기용매

[0067] 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 또는 에스테르계 유기용매 등을 각각 단독으로 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있다.

[0068] 상기 유기용매 중 카보네이트계 유기용매는 환형 카보네이트계 유기용매 및 선형 카보네이트계 유기용매 중 적어도 하나 이상을 포함할 수 있다. 구체적으로, 상기 환형 카보네이트계 유기용매는 에틸렌 카보네이트(ethylene carbonate, EC), 프로필렌 카보네이트(propylene carbonate, PC), 1,2-부틸렌 카보네이트, 2,3-부틸렌 카보네이트, 1,2-펜틸렌카보네이트, 2,3-펜틸렌 카보네이트, 비닐렌 카보네이트 및 플루오로에틸렌 카보네이트(FEC)로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나 이상을 포함할 수 있으며, 구체적으로 고유전율을 가지는 에틸렌 카보네이트와 에틸렌 카보네이트에 비하여 상대적으로 저유전율을 가지는 프로필렌 카보네이트의 혼합 용매를 포함할 수 있다.

[0069] 또한, 상기 선형 카보네이트계 유기용매는 저점도 및 저유전율을 가지는 용매로서, 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 이상을 포함할 수 있으며, 보다 구체적으로 디메틸 카보네이트를 포함할 수 있다.

[0070] 상기 에테르계 유기용매는 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.

[0071] 상기 에스테르계 유기용매는 선형 에스테르계 유기용매 및 환형 에스테르계 유기용매로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나 이상을 들 수 있다.

[0072] 이때, 상기 선형 에스테르계 유기용매는 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.

[0073] 상기 환형 에스테르계 유기용매는 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.

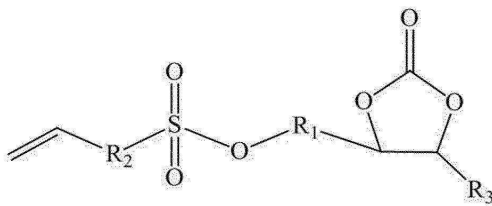
[0074] 상기 유기용매는 유전율이 높아 전해질 내의 리튬염을 잘 해리시키는 고점도의 환형 카보네이트계 유기용매를 사용할 수 있다. 또한, 더욱 높은 전기 전도율을 갖는 전해질을 제조하기 위하여, 상기 유기용매는 상기 환형 카보네이트계 유기용매와 함께, 디메틸 카보네이트 및 디에틸 카보네이트와 같은 저점도, 저유전율 선형 카보네이트계 화합물 및 선형 에스테르계 화합물을 적당한 비율로 혼합하여 사용할 수 있다.

[0075] 보다 구체적으로 상기 유기용매는 환형 카보네이트계 화합물과 선형 카보네이트계 화합물을 혼합하여 사용할 수 있으며, 상기 유기용매 중 환형 카보네이트계 화합물:선형 카보네이트계 화합물의 중량비는 10:90 내지 70:30일 수 있다.

[0077] (3) 제1 첨가제

[0078] 한편, 본 발명의 리튬 이차전지용 비수전해액은 제1 첨가제로 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함할 수 있다.

[0079] [화학식 1]



[0080]

[0081] 상기 화학식 1에서,

[0082]  $R_1$  및  $R_2$ 는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 5의 알킬렌기이고,  $R_3$ 는 수소 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 5의 알킬기이다.

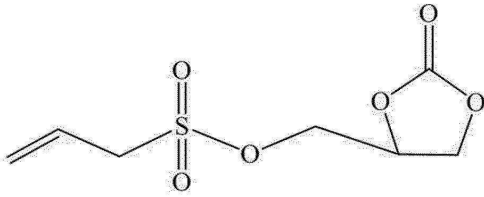
[0084] 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 충방전 시에 화합물 구조 내에 포함된 상기 카보네이트기 및 설포네이트기가 환원되면서, 양극과 음극 표면에서 전기 화학적으로 분해되어 고온 보존 시에도 균열되지 않는 견고한 SEI 막을 형성할 수 있다. 또한, 충방전 시에 상기 화합물 구조 내에 포함된 이중 결합 구조는 음극에서 환원 반응하여 양극과 음극 표면에 더욱 견고한 SEI 막을 형성할 수 있다. 이와 같이 견고하게 형성된 SEI 막으로 인하여 양극 및 음극 표면이 전해액에 노출되는 것을 방지할 수 있다. 따라서, 양극으로부터  $O_2$  발생 억제 및 양극과 전해액의 부반응을 억제함으로써 전지의 고온 내구성을 향상시킬 수 있다. 더욱이, 음극 활물질로서 천연 흑연이나 인조 흑연 등과 같은 고결정화 탄소 재료를 음극에 사용한 경우에도 유기용매의 분해를 억제하여, 고온 저장 시에 가스 발생을 억제할 수 있고, 전지의 고온 저장 특성을 향상시킬 수 있다.

[0086] 한편, 상기 화학식 1에서,  $R_1$  및  $R_2$ 는 각각 독립적으로 비치환된 탄소수 1 내지 4의 알킬렌기이고,  $R_3$ 는 수소 또는 탄소수 1 내지 3의 알킬기일 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 화학식 1에서,  $R_1$  및  $R_2$ 는 각각 독립적으로 비

치환된 탄소수 1 내지 3의 알킬렌기이고, R<sub>3</sub>는 수소일 수 있다.

[0087] 더욱 구체적으로, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 하기 화학식 1a로 표시되는 화합물일 수 있다.

[0088] [화학식 1a]



[0089]

[0091] 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 전해질 첨가제가 전해질에 일반적으로 투입되는 함량에 따라 적절하게 사용될 수 있으며, 예를 들면, 리튬 이차전지용 비수전해액 전체 중량을 기준으로 0.01 중량% 내지 5 중량%, 보다 구체적으로 0.1 중량% 내지 3 중량%로 포함될 수 있다.

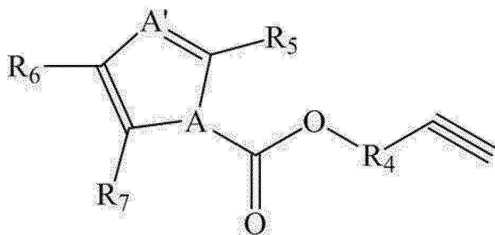
[0092] 상기 화학식 1로 표시되는 화합물이 상기 비율로 포함되는 경우, 음극 및 양극 표면에 견고한 SEI 막을 안정적으로 형성할 수 있으며, 그에 따른 효과를 얻을 수 있다.

[0093] 상기 리튬 이차전지용 비수전해액 내에 화학식 1로 표시되는 화합물 함량이 5 중량%를 초과하면, 초기 충전 시에 지나치게 두꺼운 피막이 형성되어 저항이 증가하고, 이에 따라 이차전지의 초기 용량 발현이 낮아지고 출력 열화가 발생할 수 있다. 또한, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물이 비수전해액 내에 0.01 중량% 미만으로 포함되면, 피막 형성 효과가 미미하여 불안정한 SEI 막이 형성되기 때문에, 고온 저장 후에 저항이 증가하고, 용량이 저감하는 등 제반 성능 열화가 발생할 수 있다.

[0095] (4) 제2 첨가제

[0096] 또한, 본 발명의 리튬 이차전지용 비수전해액은 제2 첨가제로 하기 화학식 2로 표시되는 화합물을 포함할 수 있다.

[0097] [화학식 2]



[0098]

[0099] 상기 화학식 2에서,

[0100] 상기 A 및 A'는 각각 독립적으로 O, S 또는 N이고,

[0101] R<sub>4</sub>는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 5의 알킬렌기이며,

[0102] R<sub>5</sub> 내지 R<sub>7</sub>은 각각 독립적으로 수소 또는 탄소수 1 내지 4의 알킬기이다.

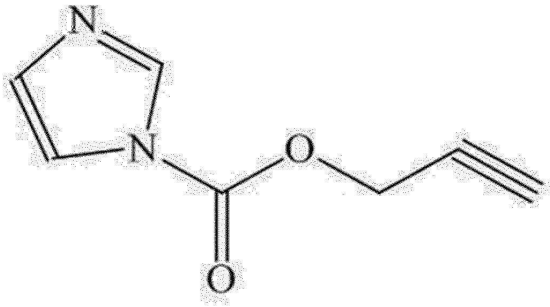
[0104] 상기 화학식 2로 표시되는 화합물은 제1 첨가제로 포함되는 화학식 1로 표시되는 화합물의 SEI 막 형성 효과에 시너지 효과를 줄 수 있는 화합물로서, 전지 구동시 삼중 결합 구조가 환원 반응에 따라 음극 표면에서 전기 화학적으로 분해되어 고온 보존 시에도 균열되지 않는 더욱 견고한 SEI 막을 형성할 수 있다. 또한, 상기 헤테로 사이클로알킬렌기 구조가 리튬염의 음이온과 반응하면서 리튬염 음이온을 안정화할 수 있다. 이에, 고온 저장 시 비수전해액과 전극의 부반응을 억제하고, 특히 고온에서 음이온의 부반응을 억제하여 저항 증가를 방지하

로, 리튬 이차전지의 고온 저장 시 사이클 용량 특성을 개선할 수 있다.

[0106] 한편, 상기 화학식 2에서, 상기 A 및 A'는 모두 N이고, R<sub>4</sub>는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 3의 알킬렌기이며, R<sub>5</sub> 내지 R<sub>7</sub>은 각각 독립적으로 수소 또는 탄소수 1 내지 3의 알킬기일 수 있다.

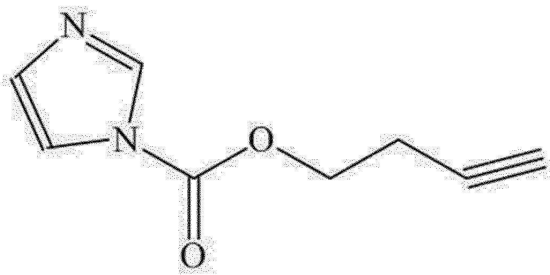
[0107] 구체적으로, 상기 화학식 2로 표시되는 화합물은 하기 화학식 2a 및 화학식 2b로 표시되는 화합물들로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나일 수 있다.

[0108] [화학식 2a]



[0109]

[0111] [화학식 2b]



[0112]

[0114] 한편, 상기 제1 첨가제:제2 첨가제의 중량비는 1:0.01 내지 1:10, 구체적으로 1:0.01 내지 1:5, 보다 구체적으로 1:0.01 내지 1:1일 수 있다.

[0115] 상기 첨가제의 각 성분들이 상기 비율로 혼합되어 있는 경우, SEI 막 형성 시 안정화 효과 및 리튬염 음이온 안정화 효과를 확보하여, 고온 내구성 및 가스 발생 저감 효과 등의 제반 성능이 더욱 향상된 이차전지를 제조할 수 있다. 즉, 본 발명의 비수전해액 내에서 상기 제2 첨가제가 상기 제1 첨가제를 보완하고 SEI 막 형성을 위한 시너지 효과를 내기 위해서는 상기 제1 첨가제 1 중량에 대한 제2 첨가제의 중량비가 10 이하여야 한다.

[0116] 만약, 상기 제1 첨가제와 제2 첨가제의 비율이 상기 범위를 벗어나는 경우, 초기 저항이 커져 초기 용량 발현에 부정적인 영향을 줄 수 있다. 예컨대, 상기 제1 첨가제 1 중량에 대한 제2 첨가제의 중량비가 10을 초과하는 경우, 지나치게 두꺼운 SEI 막이 형성되어 리튬의 흡/탈착을 방해하기 때문에, 저항이 증가되어 출력 특성 및 사이클 수명 특성 열화가 발생할 수 있다. 만약, 상기 제1 첨가제 1 중량에 대해 제2 첨가제의 중량비가 0.01 미만인 경우 양극 및 음극 표면에 피막 형성 효과가 미비하여, 음이온 안정화 효과가 낮아지고, 전해액과 음극의 부반응이 야기되어 이차전지의 제반 성능이 저하될 수 있다.

[0118] 한편, 상기 제1 첨가제 및 제2 첨가제의 전체 함량은 상기 본 발명의 비수전해액의 전체 중량을 기준으로 10 중량% 이하, 바람직하게는 0.01 중량% 내지 9 중량% 이하, 구체적으로 0.5 중량% 내지 8 중량% 이하일 수 있다.

[0119] 이때, 상기 제1 및 제2 첨가제의 전체 함량이 10 중량%를 초과하는 경우, 과량의 첨가제에 의해 피막이 지나치게 두껍게 형성되면서, 용량 유지율, 저항 증가율 및 두께 증가율 억제 효과 등은 향상된 반면에, 리튬 삽입 및

탈리 과정에서 저항이 일정 수준 이상으로 증대하기 때문에 초기 저항이 증가하고 초기 용량이 저하될 수 있다.

- [0121] 상술한 바와 같이, 본 발명의 리튬 이차전지용 비수전해액은 제1 첨가제 및 제2 첨가제를 특정 비율로 혼합함으로써, 양극 및 음극 표면에 보다 안정적이고 견고한 SEI 피막을 형성하는 동시에, 제2 첨가제에 의해 추가적인 리튬염 음이온 안정화 효과를 확보하여 고온 저장 시 전해액 부반응을 억제할 수 있고, 이에 따라 가스 발생을 억제할 수 있다. 나아가, 고온 저장 시 용량 특성 개선 및 저항 억제 등과 같은 전반적인 성능 향상을 도모할 수 있다.
- [0123] **(5) SEI 막 형성용 첨가제**
- [0124] 본 발명의 비수전해액은 상기 혼합 첨가제와 함께 사용되어 상기 혼합 첨가제가 발현하는 효과와 더불어 초기저항을 크게 증가시키지 않으면서, 음극 및 양극 표면에 안정한 피막을 형성하거나, 비수전해액 내 용매의 분해를 억제하고, 리튬 이온의 이동성을 향상시키는 보완제 역할을 할 수 있는 부가적 첨가제를 추가로 포함할 수 있다.
- [0125] 이러한 부가적 첨가제로는 양극 및 음극 표면에 안정한 피막을 형성할 수 있는 SEI 막 형성용 첨가제라면 특별히 제한하지 않는다.
- [0126] 구체적으로, 상기 SEI 막 형성용 첨가제는 그 대표적인 예로 상기 리튬 이차전지용 비수전해액은 할로젠 치환 또는 비치환된 환형 카보네이트계 화합물, 니트릴계 화합물, 포스페이트계 화합물, 보레이트계 화합물, 셀페이트계 화합물, 설통계 화합물 및 리튬염계 화합물로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나 이상의 SEI 막 형성용 첨가제를 추가로 포함할 수 있다.
- [0127] 구체적으로, 상기 할로젠 치환 또는 비치환된 환형 카보네이트계 화합물은 전지 활성화 시에 주로 음극 표면에 안정한 SEI 막을 형성하여, 전지의 내구성 향상을 도모할 수 있다.
- [0128] 이러한 할로젠 치환된 환형 카보네이트계 화합물로는 플루오로에틸렌 카보네이트(FEC)를 들 수 있고, 상기 할로젠 비치환된 환형 카보네이트계 화합물로는 비닐렌카보네이트(VC) 또는 비닐에틸렌 카보네이트를 들 수 있다.
- [0129] 상기 할로젠 치환 또는 비치환된 환형 카보네이트계 화합물은 비수전해액 전체 중량을 기준으로 5 중량% 이하로 포함할 수 있다. 상기 비수전해액 중에 환형 카보네이트계 화합물의 함량이 5 중량%를 초과하는 경우, 셀 팽윤 억제 성능 및 초기 저항이 열화될 수 있다.
- [0130] 상기 니트릴계 화합물은 상술한 혼합 첨가제와 함께 사용되는 경우, 양/음극 피막 안정화로 고온특성 개선 등의 효과를 기대할 수 있다. 즉, 음극 SEI 피막을 형성하는 데에 보완제 역할을 할 수 있고, 전해질 내 용매의 분해를 억제하는 역할을 할 수 있으며, 리튬 이온의 이동성을 향상시키는 역할을 할 수 있다. 이러한 니트릴계 화합물은 그 대표적인 예로 숙시노니트릴, 아디포니트릴, 아세토니트릴, 프로피오니트릴, 부티로니트릴, 발레로니트릴, 카프릴로니트릴, 헵탄니트릴, 싸이클로헵탄 카보니트릴, 싸이클로헥산 카보니트릴, 2-플루오로벤조니트릴, 4-플루오로벤조니트릴, 다이플루오로벤조니트릴, 트리플루오로벤조니트릴, 페닐아세토니트릴, 2-플루오로페닐아세토니트릴, 4-플루오로페닐아세토니트릴, 1,4-디시아노-2-부텐, 글루타로니트릴 (glutaronitrile), 1,3,6-헥산 트리카보니트릴 및 피메로니트릴 (pimelonitrile)로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나 이상의 화합물을 들 수 있다.
- [0131] 상기 니트릴계 화합물은 비수전해액 전체 중량을 기준으로 8 중량% 이하로 포함될 수 있다. 상기 비수전해액 중에 니트릴계 화합물의 전체 함량이 8중량%를 초과하는 경우, 전극 표면에 형성되는 피막 증가로 저항이 커져, 전지 성능이 열화될 수 있다.
- [0132] 또한, 상기 포스페이트계 화합물은 전해액 내 PF<sub>6</sub> 음이온 등을 안정화하고 양극 및 음극 피막 형성에 도움을 주기 때문에, 전지의 내구성 향상을 도모할 수 있다. 이러한 포스페이트계 화합물은 리튬 디플루오로(비스옥살라토)포스페이트(LiDFOP), 리튬 디플루오로포스페이트(LiDFP, LiPO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>), 리튬 테트라메틸 트리메틸 실릴 포스페이트, 트리메틸 실릴 포스파이트 (TMSPi), 트리메틸 실릴 포스페이트 (TMSPa), 에틸 디(프로-2-인-1-일) 포스페이트(ethyl di(prop-2-yn-1-yl) phosphate), 알릴 디포스페이트 (allyl diphosphate), 트리스(2,2,2-트리플루오로에틸)포스페이트 (TFEPa) 및 트리스(트리플루오로에틸) 포스파이트로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 화합물을 들 수 있으며, 비수전해액 전체 중량을 기준으로 3중량% 이하로 포함될 수 있다.

- [0133] 상기 보레이트계 화합물은 리튬염의 이온쌍 분리를 촉진시켜, 리튬 이온의 이동도를 향상시킬 수 있고, SEI 피막의 계면 저항을 저하시킬 수 있으며, 전지 반응 시 생성되어 잘 분리되지 않는 LiF 등의 물질도 해리시킴으로써, 불산 가스 발생 등의 문제를 해결할 수 있다. 이러한 보레이트계 화합물은 리튬 비옥살틸보레이트 (LiBOB, LiB(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>), 리튬 옥살틸디플루오로보레이트 또는 테트라메틸 트리메틸실틸보레이트 (TMSB)를 들 수 있으며, 비수전해액 전체 중량을 기준으로 3중량% 이하로 포함될 수 있다.
- [0134] 상기 설페이트계 화합물은 에틸렌 설페이트(Ethylene Sulfate; Esa), 트리메틸렌설페이트(TMS), 메틸트리메틸렌 설페이트(MTMS), 1,3-프로판디올 사이클릭 설페이트 (1,3-Propanediol cyclic sulfate), 1,3-부틸렌설페이트 (1,3-butylenesulfate), 2-아세톡시-1,3-프로판설통톤 (2-acetoxy-1,3-propanesultone), 메틸렌 메타디설통네이트 (methylene methanedisulfonate), 또는 1,4-비스(메탄설통닐옥시)-2-부틴 (,4-bis(methanesulfonyloxy)-2-butylene)을 들 수 있으며, 비수전해액 전체 중량을 기준으로 3중량% 이하로 포함될 수 있다.
- [0135] 상기 설통계 화합물은 1,3-프로판 설통톤(PS), 1,4-부탄 설통톤, 에텐설통톤, 1,3-프로펜 설통톤(PRS), 1,4-부텐 설통톤, 및 1-메틸-1,3-프로펜 설통톤으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나 이상의 화합물을 들 수 있으며, 이는 비수전해액 전체 중량을 기준으로 0.3중량% 내지 5중량%, 구체적으로 1 중량% 내지 5 중량%로 포함될 수 있다. 상기 비수전해액 중에 설통계 화합물의 함량이 5중량%를 초과하는 경우, 전극 표면에 지나치게 두꺼운 피막이 형성되어 저항 증가와 출력 열화가 발생할 수 있고, 비수전해액 중 과량의 첨가제의 의한 저항이 증가하여, 출력 특성이 열화될 수 있다.
- [0136] 또한, 상기 리튬염계 화합물은 상기 비수전해액에 포함되는 리튬염과 상이한 화합물로서, 리튬 메틸설페이트, 리튬 에틸설페이트, 리튬 2-트리플루오로메틸-4,5-디시아노이미다졸 (lithium 2-trifluoromethyl-4,5-dicyanoimidazole), 리튬 테트라플루오로옥살라도포스페이트 (lithium tetrafluorooxalatophosphate), LiODFB 및 LiBF<sub>4</sub>로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 화합물을 들 수 있으며, 비수전해액 전체 중량을 기준으로 3중량% 이하로 포함할 수 있다.
- [0137] 상기 SEI 막 형성용 첨가제는 2 종 이상 혼합하여 사용 가능하며, 전해액 총량을 기준으로 15 중량% 이하, 구체적으로 0.01 중량% 내지 10 중량%, 바람직하게는 0.1 내지 5.0 중량%로 포함될 수 있다.
- [0138] 상기 SEI 막 형성용 첨가제의 함량이 0.01 중량% 미만인 경우 상기 첨가제로부터 구현하고자 하는 고온 저감 특성 및 가스 저감 효과가 미미하고, 상기 SEI 막 형성용 첨가제의 함량이 15중량%를 초과하면 전지의 충방전시 전해액 내의 부반응이 과도하게 발생할 가능성이 있다. 특히, 상기 SEI 막 형성용 첨가제가 과량으로 첨가되면 충분히 분해되지 못하여 상온에서 전해액 내에서 미반응물 또는 석출된 채로 존재하고 있을 수 있다. 이에 따라 저항이 증가하여 이차전지의 수명 특성이 저하될 수 있다.
- [0140] **리튬 이차전지**
- [0141] 또한, 본 발명의 일 실시예에서는 본 발명의 리튬 이차전지용 비수전해액을 포함하는 리튬 이차전지를 제공한다.
- [0142] 본 발명의 리튬 이차전지는 양극, 음극 및 양극과 음극 사이에 개재된 세퍼레이터가 순차적으로 적층되어 이루어진 전극조립체에 본 발명의 비수전해액을 주입하여 제조할 수 있다. 이때, 전극조립체를 이루는 양극, 음극 및 세퍼레이터는 리튬 이차전지 제조에 통상적으로 사용되던 것들이 모두 사용될 수 있다.
- [0143] 한편, 본 발명의 리튬 이차전지를 구성하는 양극 및 음극은 통상적인 방법으로 제조되어 사용될 수 있다.
- [0145] **(1) 양극**
- [0146] 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.
- [0147] 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.

- [0148] 상기 양극 활물질은 리튬의 가역적인 인터칼레이션 및 디인터칼레이션이 가능한 화합물로서, 구체적으로는 코발트, 망간, 니켈 또는 알루미늄과 같은 1종 이상의 금속과 리튬을 포함하는 리튬 금속 산화물을 포함할 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 리튬 금속 산화물은 전지의 용량 특성 및 안정성을 높일 수 있다는 점에서 리튬-니켈-망간-코발트계 산화물(예를 들면,  $\text{Li}(\text{Ni}_p\text{Co}_q\text{Mn}_r)\text{O}_2$ (여기에서,  $0 < p < 1$ ,  $0 < q < 1$ ,  $0 < r < 1$ ,  $p+q+r=1$ ) 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,  $\text{Li}(\text{Ni}_{p2}\text{Co}_{q2}\text{Mn}_{r3}\text{Ms}_2)\text{O}_2$ (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) 을 포함할 수 있다.
- [0149] 이러한 양극활물질은 그 대표적인 예로  $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ ,  $\text{Li}(\text{Ni}_{0.35}\text{Mn}_{0.28}\text{Co}_{0.37})\text{O}_2$ ,  $\text{Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$ ,  $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$ ,  $\text{Li}(\text{Ni}_{0.7}\text{Mn}_{0.15}\text{Co}_{0.15})\text{O}_2$ ,  $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1})\text{O}_2$  또는  $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05})\text{O}_2$  등을 들 수 있다.
- [0150] 상기 양극활물질은 상기 리튬-니켈-망간-코발트계 산화물 외에도 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,  $0 < Y < 1$ ),  $\text{LiMn}_{2-Z}\text{Ni}_Z\text{O}_4$ (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), 또는 리튬-망간-코발트계 산화물(예를 들면,  $\text{LiCo}_{1-Y2}\text{Mn}_{Y2}\text{O}_2$ (여기에서,  $0 < Y2 < 1$ ),  $\text{LiMn}_{2-Z1}\text{Co}_{Z1}\text{O}_4$ (여기에서,  $0 < Z1 < 2$ ) 등) 등을 더 포함할 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 화합물이 포함될 수 있다.
- [0151] 이러한 양극 활물질은  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiMnO}_2$ , 또는  $\text{LiNiO}_2$  등 일 수 있다.
- [0152] 상기 양극 활물질의 함량은 양극 슬러리 중 고형분의 전체 중량을 기준으로 90 중량% 내지 99 중량%, 구체적으로 93 중량% 내지 98 중량%로 포함될 수 있다.
- [0153] 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. 이러한 바인더의 예로는, 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF), 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로오즈(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로오즈, 재생 셀룰로오즈, 폴리비닐피롤리돈, 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌-디엔 테르폴리머, 술폰화 에틸렌-프로필렌-디엔 테르 폴리머, 스티렌-부타디엔 고무, 불소 고무, 다양한 공중합체 등을 들 수 있다.
- [0154] 상기 도전재는 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 카본블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 퍼니스 블랙, 램프 블랙, 또는 서멀 블랙 등의 탄소 분말; 결정구조가 매우 발달된 천연 흑연, 인조흑연, 또는 그라파이트 등의 흑연 분말; 탄소 섬유나 금속 섬유 등의 도전성 섬유; 불화 카본, 알루미늄, 니켈 분말 등의 도전성 분말; 산화아연, 티탄산 칼륨 등의 도전성 위스키; 산화티탄 등의 도전성 금속 산화물; 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 소재 등이 사용될 수 있다.
- [0155] 상기 도전재는 통상적으로 양극 슬러리 중 고형분의 전체 중량을 기준으로 1 내지 30 중량%로 첨가된다.
- [0156] 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. 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.
- [0158] (2) 음극
- [0159] 상기 음극은 음극 집전체 상에 음극 합체층을 형성하여 제조할 수 있다. 상기 음극 합체층은 음극 집전체 상에 음극활물질, 바인더, 도전재 및 용매 등을 포함하는 슬러리를 코팅한 후, 건조 및 압연하여 형성할 수 있다.
- [0160] 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 미세

한 요철을 형성하여 음극 활물질의 결합력을 강화시킬 수도 있으며, 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태로 사용될 수 있다.

- [0161] 또한, 상기 음극활물질은 리튬 금속, 리튬 이온을 가역적으로 인터칼레이션/디인터칼레이션할 수 있는 탄소 물질, 금속 또는 이들 금속과 리튬의 합금, 금속 산화물, 리튬을 도프 및 탈도프할 수 있는 물질, 및 전이 금속 산화물 전이 금속 산화물로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나 이상을 포함할 수 있다.
- [0162] 상기 리튬 이온을 가역적으로 인터칼레이션/디인터칼레이션할 수 있는 탄소 물질로는, 리튬 이온 이차전지에서 일반적으로 사용되는 탄소계 음극 활물질이라면 특별히 제한 없이 사용할 수 있으며, 그 대표적인 예로는 결정질 탄소, 비정질 탄소 또는 이들을 함께 사용할 수 있다. 상기 결정질 탄소의 예로는 무정형, 판상, 인편상 (flake), 구형 또는 섬유형의 천연 흑연 또는 인조 흑연과 같은 흑연을 들 수 있고, 상기 비정질 탄소의 예로는 소프트 카본(soft carbon: 저온 소성 탄소) 또는 하드 카본(hard carbon), 메조페이스 피치 탄화물, 소성된 코크스 등을 들 수 있다.
- [0163] 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.
- [0164] 상기 금속 산화물로는  $PbO$ ,  $PbO_2$ ,  $Pb_2O_3$ ,  $Pb_3O_4$ ,  $Sb_2O_3$ ,  $Sb_2O_4$ ,  $Sb_2O_5$ ,  $GeO$ ,  $GeO_2$ ,  $Bi_2O_3$ ,  $Bi_2O_4$ ,  $Bi_2O_5$ ,  $Li_xFe_{2-x}O_3$  ( $0 \leq x \leq 1$ ),  $Li_xWO_2$  ( $0 \leq x \leq 1$ ), 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.
- [0165] 상기 리튬을 도프 및 탈도프할 수 있는 물질로는 Si,  $SiO_x$  ( $0 < x \leq 2$ ), Si-Y 합금(상기 Y는 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 13족 원소, 14족 원소, 전이금속, 희토류 원소 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 원소이며, Si은 아님), Sn,  $SnO_2$ , Sn-Y(상기 Y는 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 13족 원소, 14족 원소, 전이금속, 희토류 원소 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 원소이며, Sn은 아님) 등을 들 수 있고, 또한 이들 중 적어도 하나와  $SiO_2$ 를 혼합하여 사용할 수도 있다. 상기 원소 Y로는 Mg, Ca, Sr, Ba, Ra, Sc, Y, Ti, Zr, Hf, Rf, V, Nb, Ta, Db, Cr, Mo, W, Sg, Tc, Re, Bh, Fe, Pb, Ru, Os, Hs, Rh, Ir, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, B, Al, Ga, Sn, In, Ti, Ge, P, As, Sb, Bi, S, Se, Te, Po, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.
- [0166] 상기 전이 금속 산화물로는 리튬 함유 티타늄 산화물(LTO), 바나듐 산화물, 리튬 바나듐 산화물 등을 들 수 있다.
- [0167] 상기 음극 활물질은 음극 슬러리 중 고형분의 전체 중량을 기준으로 80 중량% 내지 99중량%로 포함될 수 있다.
- [0168] 상기 바인더는 도전재, 활물질 및 집전체 간의 결합에 조력하는 성분으로서, 통상적으로 음극 슬러리 중 고형분의 전체 중량을 기준으로 1 내지 30 중량%로 첨가된다. 이러한 바인더의 예로는, 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF), 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로오즈(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로오즈, 재생 셀룰로오즈, 폴리비닐피롤리돈, 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌-디엔 폴리머, 술폰화-에틸렌-프로필렌-디엔 테르 폴리머, 스티렌-부타디엔 고무, 불소 고무, 이들의 다양한 공중합체 등을 들 수 있다.
- [0169] 상기 도전재는 음극 활물질의 도전성을 더욱 향상시키기 위한 성분으로서, 음극 슬러리 중 고형분의 전체 중량을 기준으로 1 내지 20 중량%로 첨가될 수 있다. 이러한 도전재는 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 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 도전성 분말; 산화아연, 티탄산 칼륨 등의 도전성 위스키; 산화티탄 등의 도전성 금속 산화물; 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 소재 등이 사용될 수 있다.
- [0170] 상기 용매는 물 또는 NMP, 알코올 등의 유기용매를 포함할 수 있으며, 상기 음극 활물질 및 선택적으로 바인더 및 도전재 등을 포함할 때 바람직한 점도가 되는 양으로 사용될 수 있다. 예를 들면, 음극 활물질, 및 선택적으로 바인더 및 도전재를 포함하는 슬러리 중의 고형분 농도가 50 중량% 내지 75 중량%, 바람직하게 50 중량% 내지 65 중량%가 되도록 포함될 수 있다.

- [0172] 또한, 분리막으로는 유기 분리막 또는 유기 및 무기물 복합 분리막을 사용할 수 있다.
- [0173] 상기 유기 분리막은 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, 폴리에틸렌 테레프탈레이트 섬유 등으로 된 부직포를 사용할 수 있으나,
- [0174] 상기 유기 및 무기물 복합 분리막은 상기 다공성 폴리올레핀계 분리막 기재상에 무기물 입자와 바인더 고분자를 포함하는 다공성 코팅층이 도포된 유/무기 복합 다공성의 SRS(Safety-Reinforcing Separators) 분리막을 사용할 수 있다.
- [0175] 상기 무기물 입자는 리튬 이온 전달 능력을 갖는 무기물 입자 또는 이들의 혼합체를 사용하는 것이 바람직하며, 대표적인 예로는 BaTiO<sub>3</sub>, BaTiO<sub>3</sub>, Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> (PZT), Pb<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>Zr<sub>1-y</sub>Ti<sub>y</sub>O<sub>3</sub> (PLZT, 여기서, 0<x<1, 0<y<1임), 하프 니아(HfO<sub>2</sub>), SrTiO<sub>3</sub>, SnO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>, MgO, NiO, CaO, ZnO, ZrO<sub>2</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, SiC 및 이들의 혼합체로부터 이루어진 군으로부터 선택된 단일물 또는 2종 이상의 혼합물을 들 수 있다.
- [0176] 본 발명의 리튬 이차전지의 외형은 특별한 제한이 없으나, 캔을 사용한 원통형, 각형, 파우치(pouch)형 또는 코인(coin)형 등이 될 수 있다.
- [0178] 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.
- [0180] **실시예**
- [0181] **실시예 1.**
- [0182] (비수전해액 제조)
- [0183] 에틸렌 카보네이트(EC):에틸메틸카보네이트(EMC)를 30:70 부피비로 혼합하고, LiPF<sub>6</sub>가 1.0M 농도가 되도록 용해시켜 비수성 유기용매를 제조하였다. 상기 비수성 유기용매 99.98g에 화학식 1a로 표시되는 화합물 0.01g 및 화학식 2a로 표시되는 화합물 0.01g (제1 첨가제:제2 첨가제의 중량비=1:1)을 첨가하여, 본 발명의 비수전해액을 제조하였다 (하기 표 1 참조).
- [0185] (전극 제조)
- [0186] 양극 활물질(Li(Ni<sub>0.6</sub>Mn<sub>0.2</sub>Co<sub>0.2</sub>)O<sub>2</sub>), 도전재(카본 블랙) 및 바인더(폴리비닐리덴플루오라이드)를 90:5:5 중량 비율로 용제인 N-메틸-2-피롤리돈(NMP)에 첨가하여 양극 활물질 슬러리 (고형분 농도 50 중량%)를 제조하였다. 상기 양극 활물질 슬러리를 두께가 100 $\mu$ m인 양극 집전체 (Al 박막)에 도포하고, 건조하고 롤 프레스(roll press)를 실시하여 양극을 제조하였다.
- [0187] 음극 활물질(인조 흑연), 바인더(PVDF), 도전재(카본 블랙)를 95:2:3 중량 비율로 용제인 NMP에 첨가하여 음극 활물질 슬러리(고형분 농도 60 중량%)를 제조하였다. 상기 음극 활물질 슬러리를 두께가 90 $\mu$ m인 음극 집전체 (Cu 박막)에 도포하고, 건조하고 롤 프레스(roll press)를 실시하여 음극을 제조하였다.
- [0189] (이차전지 제조)
- [0190] 전술한 방법으로 제조한 양극과 음극을 폴리에틸렌 다공성 필름과 함께 순차적으로 적층하여 전극조립체를 제조한 다음, 이를 전지 케이스에 넣고 상기 비수전해액을 주입하고, 밀봉하여 리튬 이차전지(전지용량 340 mAh)를 제조하였다.

- [0192] **실시예 2.**
- [0193] 비수성 유기용매 99.8g에 화학식 1a로 표시되는 화합물 0.1g 및 화학식 2a로 표시되는 화합물 0.1g (제1 첨가제:제2 첨가제의 중량비=1:1)을 첨가하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로 본 발명의 비수전해액 및 이를 포함하는 이차전지를 제조하였다 (하기 표 1 참조).
- [0195] **실시예 3.**
- [0196] 비수성 유기용매 94g에 화학식 1a로 표시되는 화합물 3.0g 및 화학식 2a로 표시되는 화합물 3.0g(제1 첨가제:제2 첨가제의 중량비=1:1)을 첨가하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로 본 발명의 비수전해액 및 이를 포함하는 이차전지를 제조하였다 (하기 표 1 참조).
- [0198] **실시예 4.**
- [0199] 비수성 유기용매 99.495g에 화학식 1a로 표시되는 화합물 0.5g 및 화학식 2a로 표시되는 화합물 0.005g(제1 첨가제:제2 첨가제의 중량비=1:0.01)을 첨가하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로 본 발명의 비수전해액 및 이를 포함하는 이차전지를 제조하였다 (하기 표 1 참조).
- [0201] **실시예 5.**
- [0202] 비수성 유기용매 99.45g에 화학식 1a로 표시되는 화합물 0.5g 및 화학식 2a로 표시되는 화합물 0.05g(제1 첨가제:제2 첨가제의 중량비=1:0.1)을 첨가하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로 본 발명의 비수전해액 및 이를 포함하는 이차전지를 제조하였다 (하기 표 1 참조).
- [0204] **실시예 6.**
- [0205] 비수성 유기용매 99g에 화학식 1a로 표시되는 화합물 0.5g 및 화학식 2a로 표시되는 화합물 0.5g(제1 첨가제:제2 첨가제의 중량비=1:1)을 첨가하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로 본 발명의 비수전해액 및 이를 포함하는 이차전지를 제조하였다 (하기 표 1 참조).
- [0207] **실시예 7.**
- [0208] 비수성 유기용매 98.5g에 화학식 1a로 표시되는 화합물 1.0g 및 화학식 2a로 표시되는 화합물 0.5g(제1 첨가제:제2 첨가제의 중량비=1:0.5)을 첨가하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로 본 발명의 비수전해액 및 이를 포함하는 이차전지를 제조하였다 (하기 표 1 참조).
- [0210] **실시예 8.**
- [0211] 비수성 유기용매 94.5g에 화학식 1a로 표시되는 화합물 5.0g 및 화학식 2a로 표시되는 화합물 0.5g(제1 첨가제:제2 첨가제의 중량비=1:0.1)을 첨가하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로 본 발명의 비수전해액 및 이를 포함하는 이차전지를 제조하였다 (하기 표 1 참조).
- [0213] **실시예 9.**
- [0214] 비수성 유기용매 94.75g에 화학식 1a로 표시되는 화합물 5.0g 및 화학식 2a로 표시되는 화합물 0.25g(제1 첨가제:제2 첨가제의 중량비=1:0.05)을 첨가하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로 본 발명의 비수전해액 및 이를 포함하는 이차전지를 제조하였다 (하기 표 1 참조).

- [0216] **실시예 10.**
- [0217] 비수성 유기용매 90g에 화학식 1a로 표시되는 화합물 5.0g 및 화학식 2a로 표시되는 화합물 5.0g(제1 첨가제:제2 첨가제의 중량비=1:1)을 첨가하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로 본 발명의 비수전해액 및 이를 포함하는 이차전지를 제조하였다 (하기 표 1 참조).
- [0219] **실시예 11.**
- [0220] 비수성 유기용매 91g에 화학식 1a로 표시되는 화합물 6.0g 및 화학식 2a로 표시되는 화합물 3.0g(제1 첨가제:제2 첨가제의 중량비=1:0.5)을 첨가하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로 본 발명의 비수전해액 및 이를 포함하는 이차전지를 제조하였다 (하기 표 1 참조).
- [0222] **실시예 12.**
- [0223] 비수성 유기용매 98.8g에 화학식 1a로 표시되는 화합물 0.1g 및 화학식 2a로 표시되는 화합물 1.1g(제1 첨가제:제2 첨가제의 중량비=1:11)을 첨가하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로 본 발명의 비수전해액 및 이를 포함하는 이차전지를 제조하였다 (하기 표 1 참조).
- [0225] **실시예 13.**
- [0226] 비수성 유기용매 94.96g에 화학식 1a로 표시되는 화합물 5.0g 및 화학식 2a로 표시되는 화합물 0.04g(제1 첨가제:제2 첨가제의 중량비=1:0.008)을 첨가하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로 본 발명의 비수전해액 및 이를 포함하는 이차전지를 제조하였다 (하기 표 1 참조).
- [0228] **비교예 1.**
- [0229] 비수성 유기용매 98g에 첨가제로 비닐렌 카보네이트 2.0g 만을 첨가하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로 비수전해액 및 이를 포함하는 이차전지를 제조하였다 (하기 표 1 참조).
- [0231] **비교예 2.**
- [0232] 비수성 유기용매 97g에 제2 첨가제는 포함하지 않고, 화학식 1a의 화합물 3.0g을 첨가하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로 비수전해액 및 이를 포함하는 이차전지를 제조하였다 (하기 표 1 참조).
- [0234] **비교예 3.**
- [0235] 비수성 유기용매 95g에 제1 첨가제는 포함하지 않고, 화학식 2a로 표시되는 화합물 5.0g 을 포함하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로 비수전해액 및 이를 포함하는 이차전지를 제조하였다 (하기 표 1 참조).
- [0237] **비교예 4.**
- [0238] 비수성 유기용매 93g에 제2 첨가제는 포함하지 않고, 화학식 1a로 표시되는 화합물 5.0g, 비닐렌 카보네이트 2.0g을 첨가하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로 비수전해액 및 이를 포함하는 이차전지를 제조하였다 (하기 표 1 참조).
- [0240] **비교예 5.**

[0241] 비수성 유기용매 93g에 제1 첨가제는 포함하지 않고, 화학식 2a로 표시되는 화합물 5.0g 및 비닐렌 카보네이트 2.0g을 첨가하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로 비수전해액 및 이를 포함하는 이차전지를 제조하였다 (하기 표 1 참조).

[0243] **실험예**

[0244] **실험예 1. 초기 용량 평가**

[0245] 실시예 1 내지 실시예 13에서 제조된 리튬 이차전지와 비교예 3 및 5에서 제조된 리튬 이차전지를 각각 25℃에서 0.33C/4.25V 정전류/정전압(CC/CV) 4.25V/0.05C 조건으로 충전하고 0.33C/3.0V 정전류로 방전하였다. 이때, 셀 조립 후 및 고온 저장 전에 PNE-0506 충방전기(제조사: (주)PNE 솔루션, 5V, 6A)를 사용하여 측정된 방전 용량을 초기 방전용량으로 정의하였다. 측정된 초기 용량을 하기 표 1에 기재하였다.

표 1

	제1 첨가제 첨가량(g)	제2 첨가제 첨가량(g)	제1 첨가제:제2 첨가제의 첨가제의 증량비	기타 첨가제		첨가제 전체 함량	초기 용량 (mAh/g)
				종류	첨가량 (g)		
실시예 1	0.01	0.01	1:1	-	-	0.02	1.062
실시예 2	0.1	0.1	1:1	-	-	0.2	1.063
실시예 3	3	3	1:1	-	-	6	1.048
실시예 4	0.5	0.005	1:0.01	-	-	0.505	1.064
실시예 5	0.5	0.05	1:0.1	-	-	0.55	1.063
실시예 6	0.5	0.5	1:1	-	-	1	1.062
실시예 7	1	0.5	1:0.5	-	-	1.5	1.063
실시예 8	5	0.5	1:0.1	-	-	5.5	1.058
실시예 9	5	0.25	1:0.05	-	-	5.5	1.060
실시예 10	5	5	1:1	-	-	10	1.046
실시예 11	6	3	1:0.5	-	-	9	1.048
실시예 12	0.1	1.1	1:11	-	-	1.2	1.050
실시예 13	5	0.04	1:0.008	-	-	5.04	1.059
비교예 3	-	5	0:5	-	-	5	1.047
비교예 5	-	5	0:5	VC	2	7	1.041

[0246]

[0248]

상기 표 1을 살펴보면, 혼합 첨가제를 포함하는 비수전해액을 구비한 실시예 1 내지 실시예 9 및 실시예 11 내지 실시예 13의 리튬 이차전지의 초기 용량은 약 1.048 mAh/g 이상인 것을 알 수 있다.

[0249]

반면에, 제1 첨가제 및 제2 첨가제를 함께 포함하지 않는 비수전해액을 구비한 비교예 3 및 비교예 5의 리튬 이차전지의 초기 용량은 1.047 mAh/g 이하로 실시예 1 내지 실시예 9 및 실시예 11 내지 실시예 13의 리튬 이차전지의 대비 낮아진 것을 알 수 있다.

[0250]

한편, 비교예 3의 리튬 이차전지에 비하여 많은 양의 첨가제를 포함하는 비수전해액을 구비한 실시예 10의 리튬 이차전지는 충방전 초기에 두꺼운 피막이 형성됨에 따라, 비교예 3의 리튬 이차전지와 비교하여 상대적으로 낮

은 초기 용량이 얻어지는 것을 알 수 있다.

[0252] **실험예 2. 고온 저장 후 저항 증가율 평가**

[0253] 실시예 1 내지 실시예 13 및 비교예 1 내지 비교예 5에서 제조된 각각의 리튬 이차전지를 25℃에서 0.33C/4.25V 정전류-정전압 4.25V/0.05C 조건으로 충전 및 0.33C 방전하여 SOC 50%만큼 전지의 충전 상태를 맞춘 후 2.5C 정전류로 30초간 방전 펄스(pulse)를 준 상태에서 나타나는 전압 강하를 PNE-0506 충방전기(제조사: (주)PNE 솔루션, 5V, 6A)를 사용하여 측정하여 초기 저항값을 얻었다. 이후 3.0V 내지 4.25V 전압 구동 범위에서 0.33C/4.25V 정전류-정전압 4.25V/0.05C 조건으로 충전하여 SOC 100%만큼 전지의 충전 상태를 맞추었다.

[0254] 그 다음, 각각의 이차전지를 60℃에서 4주간 방치하였다.

[0255] 이어서, PNE-0506 충방전기(제조사: (주)PNE 솔루션, 5V, 6A)를 사용하여 0.33C/4.25V 정전류-정전압 4.25V/0.05C 조건으로 충전 및 0.33C 방전으로 SOC 50%만큼 전지의 충전 상태를 맞춘 후 2.5C 정전류로 30초간 방전 펄스(pulse)를 준 상태에서 나타나는 전압 강하를 측정하여 고온 저장 후 저항값을 얻었다.

[0256] 하기 식 (1)을 이용하여 초기 저항 대비 고온 저장 후 증가한 저항의 비율로부터 각각의 이차전지에 대한 저항 증가율(%)을 산출하고, 이를 하기 표 2에 나타내었다.

[0257] 식 (1): 저항 증가율(%) = {(고온 저장 후 저항 - 초기 저항) / 초기 저항} × 100

[0259] 하기 표 2를 살펴보면, 혼합 첨가제를 포함하는 비수전해액을 구비한 실시예 1 내지 실시예 13의 리튬 이차전지는 고온 저장 후 저항 증가율이 17.7% 이하인 반면에, 제1 및 제2 첨가제를 함께 포함하지 않는 비수전해액을 구비한 비교예 1 내지 비교예 5의 리튬 이차전지의 고온 저장 후 저항 증가율은 대부분 18.0% 이상으로 실시예 1 내지 실시예 13의 리튬 이차전지 대비 증가한 것을 알 수 있다.

[0261] **실험예 3. 고온 저장 후 전지 두께 증가율 평가**

[0262] 실시예 1 내지 실시예 13, 비교예 1 및 비교예 3 내지 비교예 5에서 제조된 각각의 리튬 이차전지를 25℃에서 3.0V 내지 4.25V 전압 구동 범위에서 0.33C/4.25V 정전류-정전압 4.25V/0.05C 조건으로 만충전하여 SOC 100% 상태에서 평판 두께 측정기(Mitsutoyo(日))로 각 이차전지의 두께를 측정하였다. 셀 조립 후 처음 측정하는 두께를 초기 두께라고 정의하였다

[0263] 이어서, 상기 초기 충방전 된 리튬 이차전지를 각각 4.25V로 SOC 100%까지 충전하고, 60℃에서 4 주 동안 저장 하였다.

[0264] 그 다음, 각각의 리튬 이차전지를 상온에서 식힌 후 평판 두께 측정기(Mitsutoyo(日))를 이용하여 고온 저장 후의 두께를 측정하고, 측정된 초기 두께 및 고온 저장 후의 두께를 하기 식 (2)에 대입하여 두께 증가율을 산출 하고, 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

[0265] 식 (2): 두께 증가율(%) = {(고온 저장 후의 두께 / 초기 두께) × 100} - 100

[0267] 하기 표 2를 살펴보면, 혼합 첨가제를 포함하는 비수전해액을 구비한 실시예 1 내지 실시예 13의 리튬 이차전지는 고온 저장 후 두께 증가율이 5.0% 이하인 반면에, 제1 첨가제 및 제2 첨가제를 함께 포함하지 않는 비수전해 액을 구비한 비교예 1 및 비교예 3 내지 비교예 5의 리튬 이차전지의 고온 저장 후 두께 증가율은 대부분 5.6% 이상으로 실시예 1 내지 실시예 13의 리튬 이차전지 대비 증가한 것을 알 수 있다.

[0269] **실험예 4. 고온 저장 후 용량 유지율 평가**

[0270] 실시예 1 내지 실시예 13에서 제조된 리튬 이차전지와 비교예 1 내지 5에서 제조된 리튬 이차전지를 각각 25℃에서 0.33C/4.25V 정전류/정전압(CC/CV) 4.25V/0.05C 조건으로 충전하고 0.33C/3.0V 정전류로 방전하였다. 이 때, 셀 조립 후 및 고온 저장 전에 PNE-0506 충방전기(제조사: (주)PNE 솔루션, 5V, 6A)를 사용하여 측정된 방

전 용량을 초기 방전용량으로 정의하였다.

- [0271] 이어서, 각각의 이차전지를 SOC 100% 충전 상태로 설정한 후 60℃에 4주 저장하였다.
- [0272] 그 다음, 25℃에서 0.33C/4.25V 정전류/정전압(CC/CV) 4.25V/0.05C 조건으로 충전하고 0.33C/3.0V 정전류로 방전하고, PNE-0506 충방전기(제조사: (주)PNE 솔루션, 5V, 6A)를 사용하여 방전 용량을 측정하였다. 이때, 측정된 용량을 고온 저장 후 방전용량으로 정의하였다.
- [0273] 측정된 초기 방전 용량 및 고온 저장 후 방전 용량을 하기 식 (3)에 대입하여 용량 유지율(capacity retention)을 측정하고, 그 결과를 하기 표 2에 기재하였다.
- [0274] 식 (3): 용량 유지율(%) = (고온 저장 후 방전 용량/초기 방전 용량)×100
  
- [0276] 하기 표 2를 살펴보면, 혼합 첨가제를 포함하는 비수전해액을 구비한 실시예 1 내지 실시예 13의 리튬 이차전지는 고온 저장 후 용량 유지율이 90.1% 이상인 반면에, 제1 첨가제 및 제2 첨가제를 모두 포함하지 않는 비교예 1 내지 비교예 5의 리튬 이차전지의 고온 저장 후 용량 유지율은 대부분 89.9% 이하로 실시예 1 내지 실시예 13의 리튬 이차전지에 비하여 열위한 것을 알 수 있다.
- [0277] 한편, 제1 첨가제가 과량으로 포함된 비수전해액을 구비한 실시예 11의 이차전지와, 제1 첨가제에 비하여 제2 첨가제가 상대적으로 과량 또는 소량으로 포함된 비수전해액을 구비한 실시예 12 및 13의 리튬 이차전지의 경우, 고온 저장 후 용량 유지율이 실시예 1 내지 실시예 10의 리튬 이차전지 대비 상대적으로 열위한 것을 알 수 있다.

표 2

	제1 첨가제 첨가량(g)	제2 첨가제 첨가량(g)	제1 첨가제:제2 첨가제의 증량비	기타 첨가제		첨가제 전체 함량	고온 저장 후		
				종류	첨가량 (g)		용량 유지율 (%)	저항 증가율 (%)	두께 증가율 (%)
실시예 1	0.01	0.01	1:1	-	-	0.02	91.1	17.7	4.9
실시예 2	0.1	0.1	1:1	-	-	0.2	91.6	12.5	4.8
실시예 3	3	3	1:1	-	-	6	91.7	7.9	4.0
실시예 4	0.5	0.005	1:0.01	-	-	0.505	94.2	16.3	4.5
실시예 5	0.5	0.05	1:0.1	-	-	0.55	94.6	14.4	4.3
실시예 6	0.5	0.5	1:1	-	-	1	94.6	8.2	4.2
실시예 7	1	0.5	1:0.5	-	-	1.5	93.2	8.0	4.1
실시예 8	5	0.5	1:0.1	-	-	5.5	93.1	8.0	4.0
실시예 9	5	0.25	1:0.05	-	-	5.5	92.9	8.2	4.0
실시예 10	5	5	1:1	-	-	10	92.4	7.8	4.0
실시예 11	6	3	1:0.5	-	-	9	90.8	8.0	3.9
실시예 12	0.1	1.1	1:11	-	-	1.2	90.4	8.2	5.0
실시예 13	5	0.04	1:0.008	-	-	5.04	90.1	16.4	4.2
비교예 1	-	-	-	VC	2	2	87.5	35.4	5.8
비교예 2	3	-	3:0	-	-	3	87.7	24.5	-
비교예 3	-	5	0:5	-	-	5	88.0	18.0	5.8
비교예 4	5	-	3:0	VC	2	7	89.0	19.3	5.6
비교예 5	-	5	0:5	VC	2	7	89.9	18.4	6.0

[0278]