



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0052493
(43) 공개일자 2017년05월12일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 10/0567 (2010.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 10/0568 (2010.01) H01M 10/0569 (2010.01)
(52) CPC특허분류
H01M 10/0567 (2013.01)
H01M 10/052 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-0144512
(22) 출원일자 2016년11월01일
심사청구일자 없음
(30) 우선권주장
1020150154070 2015년11월03일 대한민국(KR)

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

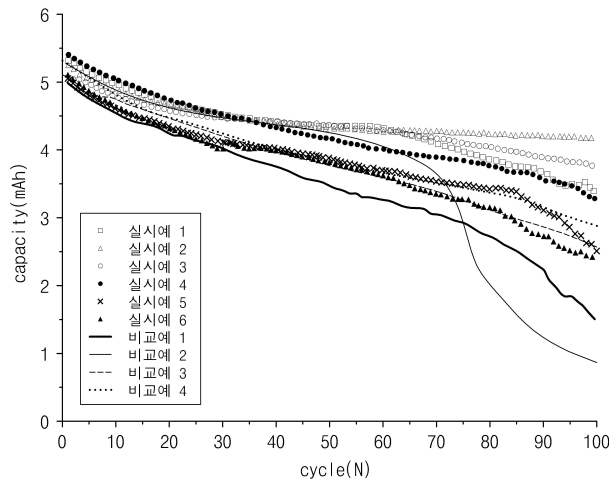
전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 비수 전해액 첨가제, 이를 포함하는 비수전해액 및 이를 구비한 리튬 이차전지

(57) 요약

본 발명은 양극으로부터 용출된 금속 이온과 흡착 효과가 우수한 비수전해액 첨가제와, 이를 포함하는 리튬 이차전지용 비수 전해액 및 이를 구비한 리튬 이차전지에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 10/0568 (2013.01)

H01M 10/0569 (2013.01)

Y02E 60/122 (2013.01)

(72) 발명자

강유선

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
내

이경미

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
내

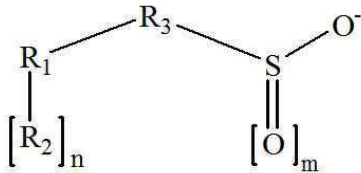
명세서

청구범위

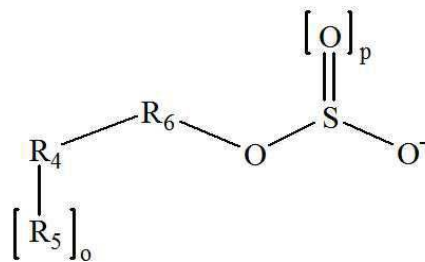
청구항 1

하기 화학식 1 및 화학식 2로 표시되는 화합물들로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나 이상의 화합물을 포함하는 것인 비수 전해액 첨가제:

[화학식 1]



[화학식 2]



상기 화학식 1 또는 화학식 2에서,

R₁ 및 R₄는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 5의 알킬렌기; 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 8의 사이클로알킬렌기; 적어도 하나 이상의 헤테로 원자를 포함하는 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 8의 헤테로사이클로알킬렌기; 또는 적어도 하나 이상의 헤테로 원자를 포함하는 치환 또는 비치환된 탄소수 5 내지 8의 헤테로사이클로알케닐렌기;이고,

R₂ 및 R₅는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 5의 알킬기; 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 8의 사이클로알킬기; 적어도 하나 이상의 헤테로 원자를 포함하는 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 8의 헤테로사이클로알킬기; 또는 적어도 하나 이상의 헤테로 원자를 포함하는 치환 또는 비치환된 탄소수 5 내지 8의 헤테로사이클로알케닐기;이며,

상기 헤테로 원자는 N, 또는 O 중에서 선택된 적어도 하나이고,

R₃ 및 R₆는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 6의 알킬렌기, 또는 적어도 하나의 이중 결합을 가지는 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 6의 알케닐렌기이며,

n 및 o는 각각 독립적으로 0 또는 1의 정수이고,

m 및 p는 각각 독립적으로 1 또는 2의 정수이다.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 화학식 1에서, 상기 R₁ 및 R₄는 각각 독립적으로 적어도 하나 이상의 헤테로 원자를 포함하는 치환 또는 비

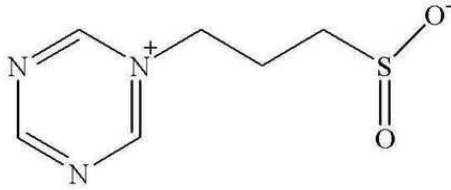
치환된 탄소수 5 내지 8의 헤테로싸이클로알케닐기를 포함하며, 이때 n 및 o은 0인 것인 비수 전해액 첨가제.

청구항 3

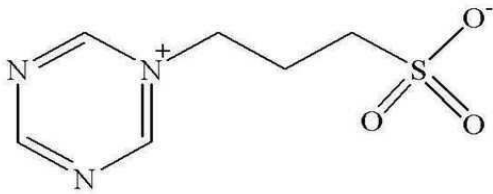
청구항 1에 있어서,

상기 비수 전해액 첨가제는 하기 화학식 1a 내지 1c로 표시되는 화합물들로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나 이상의 화합물을 포함하는 것인 비수 전해액 첨가제.

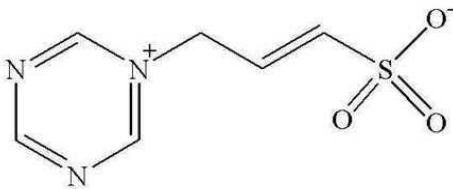
[화학식 1a]



[화학식 1b]



[화학식 1c]

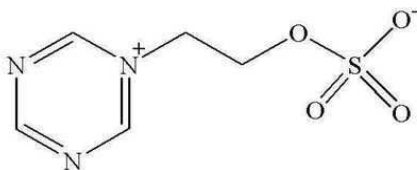


청구항 4

청구항 1에 있어서,

상기 비수 전해액 첨가제는 하기 화학식 2a로 표시되는 화합물을 포함하는 것인 비수 전해액 첨가제.

[화학식 2a]

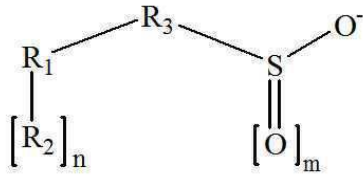


청구항 5

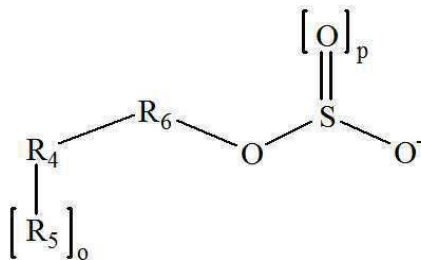
이온화 가능한 리튬염; 유기용매; 및 비수전해액 첨가제를 포함하는 리튬 이차전지용 비수 전해액으로서,

상기 비수전해액 첨가제는 하기 화학식 1 및 화학식 2로 표시되는 화합물들로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나 이상의 화합물을 포함하는 것인 리튬 이차전지용 비수 전해액:

[화학식 1]



[화학식 2]



상기 화학식 1 또는 화학식 2에서,

R₁ 및 R₄는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 5의 알킬렌기; 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 8의 사이클로알킬렌기; 적어도 하나 이상의 헤테로 원자를 포함하는 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 8의 헤테로사이클로알킬렌기; 또는 적어도 하나 이상의 헤테로 원자를 포함하는 치환 또는 비치환된 탄소수 5 내지 8의 헤테로사이클로알케닐렌기;이고,

R₂ 및 R₅는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 5의 알킬기; 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 8의 사이클로알킬기; 적어도 하나 이상의 헤테로 원자를 포함하는 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 8의 헤테로사이클로알킬기; 또는 적어도 하나 이상의 헤테로 원자를 포함하는 치환 또는 비치환된 탄소수 5 내지 8의 헤테로사이클로알케닐기;이며,

상기 헤테로 원자는 N, 또는 O 중에서 선택된 적어도 하나이고,

R₃ 및 R₆은 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 6의 알킬렌기, 또는 적어도 하나의 이중 결합을 가지는 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 6의 알케닐렌기이며,

n 및 o는 각각 독립적으로 0 또는 1의 정수이고,

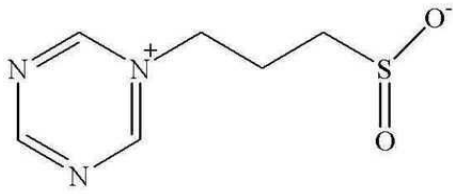
m 및 p는 각각 독립적으로 1 또는 2의 정수이다.

청구항 6

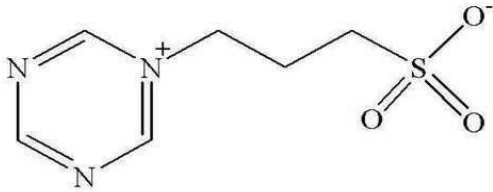
청구항 5에 있어서,

상기 비수 전해액 첨가제는 하기 화학식 1a 내지 1c로 표시되는 화합물들로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나 이상의 화합물을 포함하는 것인 리튬 이차전지용 비수 전해액.

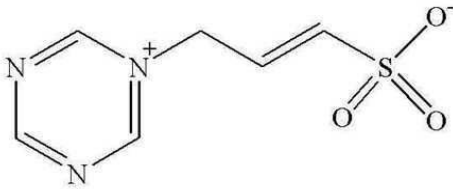
[화학식 1a]



[화학식 1b]



[화학식 1c]

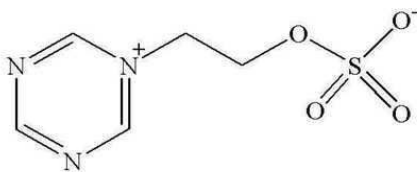


청구항 7

청구항 5에 있어서,

상기 비수 전해액 첨가제는 하기 화학식 2a로 표시되는 화합물을 포함하는 것인 리튬 이차전지용 비수 전해액.

[화학식 2a]



청구항 8

청구항 5에 있어서,

상기 비수전해액 첨가제는 비수 전해액 전체 함량을 기준으로 0.5 내지 5 중량%로 포함되는 것인 리튬 이차전지용 비수 전해액.

청구항 9

청구항 5에 있어서,

상기 비수전해액 첨가제는 비수 전해액 전체 함량을 기준으로 1 중량% 내지 5 중량%로 포함되는 것인 리튬 이차 전지용 비수 전해액.

청구항 10

청구항 5에 있어서,

상기 리튬염은 양이온으로 Li^+ 를 포함하고,

음이온으로 F^- , Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , $N(CN)_2^-$, BF_4^- , ClO_4^- , AlO_4^- , $AlCl_4^-$, PF_6^- , SbF_6^- , AsF_6^- , $BF_2C_2O_4^-$, $BC_4O_8^-$, $(CF_3)_2PF_4^-$, $(CF_3)_3PF_3^-$, $(CF_3)_4PF_2^-$, $(CF_3)_5PF^-$, $(CF_3)_6P^-$, $CF_3SO_3^-$, $C_4F_9SO_3^-$, $CF_3CF_2SO_3^-$, $(CF_3SO_2)_2N^-$, $(FSO_2)_2N^-$, $CF_3CF_2(CF_3)_2CO^-$, $(CF_3SO_2)_2CH^-$, $(SF_5)_3C^-$, $(CF_3SO_2)_3C^-$, $CF_3(CF_2)_7SO_3^-$, $CF_3CO_2^-$, $CH_3CO_2^-$, SCN^- 및 $(CF_3CF_2SO_2)_2N^-$ 로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나를 포함하는 것인 리튬 이차전지용 비수 전해액.

청구항 11

청구항 5에 있어서,

상기 유기용매는 에테르 화합물, 에스테르 화합물, 아마이드 화합물, 선형 카보네이트 화합물, 또는 환형 카보네이트 화합물로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물을 포함하는 것인 리튬 이차전지용 비수 전해액.

청구항 12

음극, 양극, 상기 음극과 양극 사이에 개재된 분리막, 및 비수 전해액을 구비하는 리튬 이차전지에 있어서, 상기 비수 전해액은 청구항 5 내지 11 중 어느 한 항의 리튬 이차전지용 비수 전해액인 것인 리튬 이차전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 비수 전해액 첨가제, 이를 포함하는 비수전해액 및 이를 구비한 리튬 이차전지에 관한 것으로, 구체적으로 고전압에서 안정성을 확보하면서도 성능을 개선할 수 있는 비수전해액 첨가제와, 이를 포함하는 비수전해액 및 이를 구비한 리튬 이차전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 최근 에너지 저장 기술에 대한 관심이 갈수록 높아지고 있으며, 휴대폰, 캠코더 및 노트북 PC, 나아가서는 전기자동차의 에너지까지 적용분야가 확대되면서 전기화학소자의 연구와 개발에 대한 노력이 점점 구체화되고 있다.

[0004] 전기화학소자는 이러한 측면에서 가장 주목받고 있는 분야이며, 그 중에서도 충,방전이 가능한 이차전지에 대한 관심이 대두되고 있다. 특히, 현재 적용되고 있는 이차전지 중에서 1990년대 초에 개발된 리튬 이차전지는 작동전압이 높고 에너지 밀도가 월등히 크다는 장점으로 각광을 받고 있다.

[0005] 상기 리튬 이차전지는 리튬이온을 흡장 및 방출할 수 있는 탄소재 등으로 이루어진 음극과, 리튬 함유 산화물 등으로 이루어진 양극 및 비수전해액으로 구성되어 있다.

[0006] 상기 리튬 이차전지는 사용하는 전해질의 종류에 따라 액체 전해질을 사용하는 LiLB (lithium ion liquid battery)와, 겔형 고분자 전해질을 사용하는 LiPB (lithium ion polymer battery), 및 고체 고분자 전해질을

사용하는 LPB (lithium polymer battery) 등으로 나눌 수 있다.

- [0007] 최근 리튬 이차전지의 응용 범위가 확대되면서 고온이나 저온 환경, 고전압 충전 등 보다 가혹한 환경에서도 우수한 사이클 수명 특성을 유지하면서, 고전압으로도 안전하게 충전할 수 있는 리튬 이차전지에 대한 요구가 점차 늘어나고 있는 실정이다.
- [0008] 한편, 액체 전해질을 사용하는 리튬 이차전지의 경우, 고온에서 장시간 보관시에 전해질의 산화로 인한 기체 발생으로 전지의 구조가 변형되거나, 과충전에 의한 내부 발열로 전지가 발화, 폭발되는 문제가 있다. 예를 들어 과충전시 전압이 높아지면서 양극 구조가 붕괴되고, 이에 따라 양극 표면으로부터 용출된 금속이온이 음극에 전착(electrodeposition)되면서 음극을 열화 시키게 된다. 이러한 전지 성능 열화 현상은 양극의 전위가 높아지거나, 전지의 고온 노출 시 더욱 가속화되는 경향을 보인다.
- [0009] 상기와 같은 문제점을 해결하기 위해서 양극에 피막을 형성하여 양극을 보호하는 물질을 전해액에 첨가하는 방법이 제안되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0011] (특허문헌 0001) 한국 특허공개공보 제2015-0094088호

발명의 내용

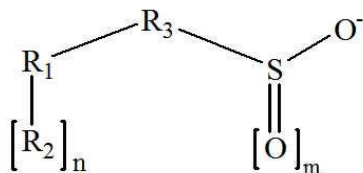
해결하려는 과제

- [0012] 상기와 같은 문제점을 해결하기 위하여, 본 발명의 제1 기술적 과제는 전해액의 과충전 안전성을 개선할 수 있는 비수전해액 첨가제를 제공하고자 한다.
- [0013] 또한, 본 발명의 제2 기술적 과제는 상기 비수전해액 첨가제를 포함하는 리튬 이차전지용 비수 전해액을 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [0014] 또한, 본 발명의 제3 기술적 과제는 상기 비수전해액을 포함함으로써 고전압 충전에서도 사이클 특성 및 고온 저장 성능이 개선된 리튬 이차전지를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

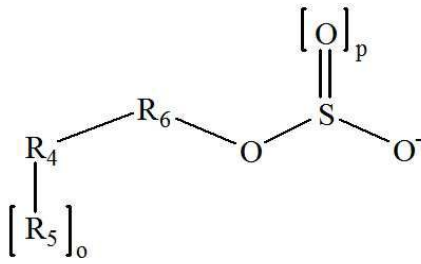
- [0016] 상기의 목적을 달성하기 위한 일 실시예에서,
- [0017] 하기 화학식 1 및 화학식 2로 표시되는 화합물들로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나 이상의 화합물을 포함하는 비수 전해액 첨가제를 제공한다:

[0018] [화학식 1]



[0019]

[0021] [화학식 2]



[0022]

[0023] 상기 화학식 1 또는 화학식 2에서,

[0024] R₁ 및 R₄는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 5의 알킬렌기; 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 8의 사이클로알킬렌기; 적어도 하나 이상의 헤테로 원자를 포함하는 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 8의 헤테로사이클로알킬렌기; 또는 적어도 하나 이상의 헤테로 원자를 포함하는 치환 또는 비치환된 탄소수 5 내지 8의 헤테로사이클로알케닐렌기;이고,

[0025] R₂ 및 R₅는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 5의 알킬기; 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 8의 사이클로알킬기; 적어도 하나 이상의 헤테로 원자를 포함하는 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 8의 헤테로사이클로알킬기; 또는 적어도 하나 이상의 헤테로 원자를 포함하는 치환 또는 비치환된 탄소수 5 내지 8의 헤테로사이클로알케닐기;이며,

[0026] 상기 헤테로 원자는 N, 또는 0 중에서 선택된 적어도 하나이고,

[0027] R₃ 및 R₆은 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 6의 알킬렌기, 또는 적어도 하나의 이중 결합을 가지는 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 6의 알케닐렌기이며,

[0028] n 및 o는 각각 독립적으로 0 또는 1의 정수이고,

[0029] m 및 p는 각각 독립적으로 1 또는 2의 정수이다.

[0030] 구체적으로, 상기 화학식 1 또는 화학식 2에서, 상기 R₁ 및 R₄는 각각 독립적으로 적어도 하나 이상의 헤테로 원자를 포함하는 치환 또는 비치환된 탄소수 5 내지 8의 헤테로사이클로알케닐기일 수 있으며, 이때 n 및 o는 0일 수 있다.

[0032] 또한, 본 발명의 일 실시예에서는

[0033] 이온화 가능한 리튬염; 유기용매; 및 상기 비수전해액 첨가제를 포함하는 리튬 이차전지용 비수전해액을 제공한다.

[0035] 또한, 본 발명의 일 실시예에서는

[0036] 음극, 양극, 상기 음극 및 양극 사이에 개재된 분리막, 및 본 발명의 비수 전해액을 구비한 리튬 이차전지를 제공한다.

발명의 효과

[0038] 본 발명은 양극 표면 상에 보다 안정적인 이온전도성 (ionic conductive) 피막을 형성하여 전해액의 분해 반응을 억제할 수 있는 비수 전해액 첨가제를 제공함으로써, 과충전시 전해액의 분해 반응을 억제하여, 고온 및 고전압에서 사이클 수명 특성 및 고온 저장 안정성이 개선된 리튬 이차전지를 제조할 수 있다.

도면의 간단한 설명

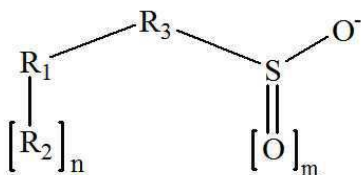
- [0040] 도 1은 본 발명의 실험예 1에 따른 리튬 이차전지의 수명 특성을 나타낸 그래프이다.
- 도 2는 실험예 2에 따른 리튬 이차전지의 AC 임피던스를 측정된 결과를 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0041] 이하, 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.
- [0042] 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.
- [0044] 진술한 바와 같이, 이차전지에 대하여 과충전이 발생하게 되면 양극으로부터 리튬이온이 과량으로 방출되면서 양극활물질의 구조가 불안정하게 된다. 이러한 불안정한 구조의 양극 활물질로부터 산소가 방출되면서 전해액의 분해 반응을 야기한다. 특히, 고온 조건에서는 양극으로부터의 금속 이온 용출이 증가하고, 이러한 금속 이온이 음극에서 석출되면 전지의 성능이 저하되는 단점이 있다.
- [0045] 이에, 본 발명의 일 실시예에서는 전해액의 과충전 안전성을 개선할 수 있는 비수전해액 첨가제를 제공하고자 한다.
- [0046] 또한, 본 발명에서는 상기 비수전해액 첨가제를 포함하는 리튬 이차전지용 비수 전해액을 제공한다.
- [0047] 또한, 본 발명에서는 상기 비수전해액을 포함함으로써 고전압 충전에서도 사이클 특성 및 고온 저장 성능이 개선된 리튬 이차전지를 제공한다.

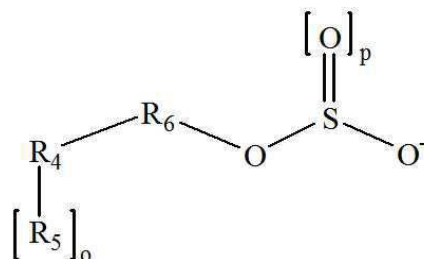
- [0049] 구체적으로, 본 발명의 일 실시예에서는
- [0050] 하기 화학식 1 및 화학식 2로 표시되는 화합물들로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나 이상의 화합물을 포함하는 비수 전해액 첨가제를 제공한다:

[0051] [화학식 1]



[0052]

[0054] [화학식 2]



- [0055]
- [0056] 상기 화학식 1 또는 화학식 2에서,
- [0057] R₁ 및 R₄는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 5의 알킬렌기; 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내

지 8의 사이클로알킬렌기; 적어도 하나 이상의 헤테로 원자를 포함하는 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 8의 헤테로사이클로알킬렌기; 또는 적어도 하나 이상의 헤테로 원자를 포함하는 치환 또는 비치환된 탄소수 5 내지 8의 헤테로사이클로알케닐렌기;이고,

[0058] R_2 및 R_5 는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 5의 알킬기; 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 8의 사이클로알킬기; 적어도 하나 이상의 헤테로 원자를 포함하는 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 8의 헤테로사이클로알킬기; 또는 적어도 하나 이상의 헤테로 원자를 포함하는 치환 또는 비치환된 탄소수 5 내지 8의 헤테로사이클로알케닐기;이며,

[0059] 상기 헤테로 원자는 N, 또는 O 중에서 선택된 적어도 하나이고,

[0060] R_3 및 R_6 은 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 6의 알킬렌기, 또는 적어도 하나의 이중 결합을 가지는 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 6의 알케닐렌기이며,

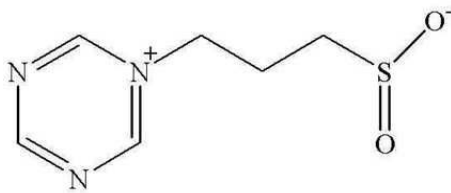
[0061] n 및 o은 각각 독립적으로 0 또는 1의 정수이고,

[0062] m 및 p는 각각 독립적으로 1 또는 2의 정수이다.

[0063] 구체적으로, 상기 화학식 1 또는 화학식 2에서, 상기 R_1 및 R_4 는 각각 독립적으로 적어도 하나 이상의 헤테로 원자를 포함하는 치환 또는 비치환된 탄소수 5 내지 8의 헤테로사이클로알케닐기일 수 있으며, 이때 n 및 o은 0일 수 있다.

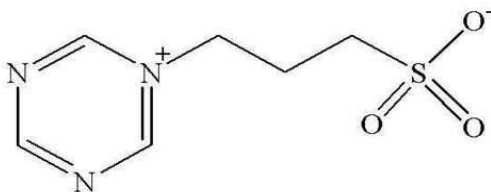
[0065] 보다 구체적으로, 상기 비수 전해액 첨가제는 하기 화학식 1a 내지 화학식 1c로 표시되는 화합물들로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 화합물을 포함할 수 있다.

[0066] [화학식 1a]



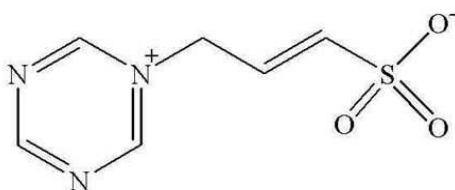
[0067]

[0069] [화학식 1b]



[0070]

[0072] [화학식 1c]



[0073]

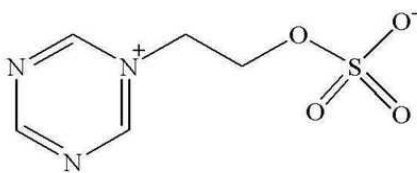
[0075] 일반적으로, 이차전지의 초기 충전 과정에서, 양극으로부터 배출된 리튬 이온이 음극 (흑연)에 삽입되기 전에 전해액이 분해되면서, 음극 (흑연) 표면에 전지 반응에 영향을 주는 SEI 피막이 형성된다. 이 피막은 리튬 이온은 통과시키고, 전자의 이동은 차단시키는 성질을 가질 뿐만 아니라, 전해액이 계속 분해되지 않도록 하는 보호 피막으로서의 역할을 수행한다. 하지만, 생성된 SEI 피막은 지속적인 성능 유지가 어렵고, 반복되는 충,방전 사이클에 따른 수축, 팽창에 의해 파괴되거나, 외부로부터의 열, 충격에 의해 파괴된다. 이렇게 파괴된 SEI 피막은 계속 되는 충,방전 과정에 의해 수복되면서, 부가적으로 또는 비가역적으로 전하가 소비되어 지속적인 가역 용량의 감소를 가져온다. 특히, 전해액의 분해로 생성된 고체 피막의 두께가 증가할수록 계면 저항이 증가하여 전지 성능이 퇴화된다.

[0076] 본 발명의 헤테로원자를 포함하는 화학식 1 또는 화학식 2로 표시되는 화합물들로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 화합물을 포함하는 비수전해액 첨가제는 충방전 과정에서 소정 전압에 이르면 양극 표면에 안정적인 이온전도성 피막을 형성한다. 이러한 이온전도성 피막은 양극활물질로부터 용출되는 금속 이온의 분산을 방지하므로, 양극과 전해액의 접촉을 방지하여 전해액의 분해 반응을 억제한다. 또한, 본 발명의 비수전해액 첨가제는 황 원자(S) 또는 산소가 치환된 황 원자(S)와 같은 작용기를 포함함으로써, 비공유 전자쌍에 의한 염 음이온이 안정화되어 전해액의 분해 반응을 억제할 수도 있다. 특히, 본 발명의 비수전해액 첨가제는 피막을 형성하지 않은 상태에서도 양극으로부터 용출된 금속 이온을 흡착하여 음극으로의 이동을 억제할 수도 있다. 특히, 따라서, 과충전시 이차전지의 안전성을 향상시킬 수 있고, 고온 저장시에도 전해액의 분해반응을 효과적으로 억제하여 사이클 특성이 향상된 이차전지를 제조할 수 있다.

[0077] 이때, 본 발명의 비수전해액 첨가제에 포함되는 상기 화학식 1a 내지 화학식 1c로 표시되는 화합물들 중에서 상기 화학식 1b의 화합물은 3개의 산소에 음전하가 비편재화(delocalization) 되어 있는 반면, 상기 화학식 1a의 화합물은 2개의 산소에 음전하가 비편재화 되어 있기 때문에, 화학식 1b의 화합물에 비하여 산소가 띄고 있는 음전하가 더 강하다. 따라서, 화학식 1a의 화합물이 화학식 1b의 화합물에 비하여 양극으로부터 용출된 금속 이온과 흡착 효과가 보다 우수하여, 양극 표면에 이온전도성 피막을 형성하는 효과가 보다 우수하다. 또한, 화학식 1c의 화합물은 화학식 1b의 화합물과 비교하여 탄소 결합 내에 음극 표면에서 피막을 형성할 수 있는 이중 결합을 더 포함하고 있기 때문에, 이온전도성 피막 형성 효과가 보다 우수할 수 있다.

[0079] 또는, 상기 비수 전해액 첨가제는 상기 화학식 2a로 표시되는 화합물을 포함할 수 있다.

[0080] [화학식 2a]



[0081]

[0083] 또한, 본 발명의 일 실시예에서는

[0084] 이온화 가능한 리튬염; 유기용매; 및 비수전해액 첨가제를 포함하며,

[0085] 상기 비수전해액 첨가제로 상기 화학식 1 또는 화학식 2로 표시되는 화합물들로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나 이상의 화합물을 포함하는 리튬 이차전지용 비수 전해액을 제공한다.

[0087] 이때, 상기 비수전해액 첨가제는 비수 전해액 전체 중량을 기준으로 약 0.5 내지 6 중량%, 구체적으로 1 내지 5 중량%로 포함될 수 있다. 만약, 상기 첨가제의 함량이 0.5 중량% 미만이면 SEI막의 안정화 효과가 불충분하다. 또한, 첨가제의 함량이 6 중량%를 초과하는 경우, 예컨대, 첨가제의 함량이 7 중량%인 경우, 전해액 내에서 상기 비수 전해액 첨가제의 용해도가 감소하여 침전에 따른 석출될 우려가 있다. 따라서, 임피던스 측정이 불가능할 뿐만 아니라, 생성되는 피막의 두께는 증가하는 반면, 균일도가 저하되어 저항이 커질 것으로 예상된다.

[0089] 상기 본 발명의 비수 전해액에 있어서, 전해질로서 포함되는 리튬염은 리튬 이차전지용 전해액에 통상적으로 사용되는 것들이 제한 없이 사용될 수 있으며, 예를 들어 상기 양이온으로 Li^+ 를 포함하고, 음이온으로 F^- , Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , $N(CN)_2^-$, BF_4^- , ClO_4^- , AlO_4^- , $AlCl_4^-$, PF_6^- , SbF_6^- , AsF_6^- , $BF_2C_2O_4^-$, $BC_4O_8^-$, $(CF_3)_2PF_4^-$, $(CF_3)_3PF_3^-$, $(CF_3)_4PF_2^-$, $(CF_3)_5PF^-$, $(CF_3)_6P^-$, $CF_3SO_3^-$, $C_4F_9SO_3^-$, $CF_3CF_2SO_3^-$, $(CF_3SO_2)_2N^-$, $(FSO_2)_2N^-$, $CF_3CF_2(CF_3)_2CO^-$, $(CF_3SO_2)_2CH^-$, $(SF_5)_3C^-$, $(CF_3SO_2)_3C^-$, $CF_3(CF_2)_7SO_3^-$, $CF_3CO_2^-$, $CH_3CO_2^-$, SCN^- 및 $(CF_3CF_2SO_2)_2N^-$ 로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다. 상기 리튬염은 1종 또는 필요에 따라서 2종 이상을 혼합하여 사용할 수도 있다. 상기 리튬염은 통상적으로 사용 가능한 범위 내에서 적절히 변경할 수 있으나, 최적의 전극 표면의 부식 방지용 피막 형성 효과를 얻기 위하여, 전해액 내에 0.8 M 내지 1.5M의 농도로 포함할 수 있다.

[0091] 또한, 상기 본 발명의 비수 전해액에 포함되는 유기용매는 리튬 이차전지용 전해액에 통상적으로 사용되는 것들을 제한 없이 사용할 수 있으며, 예를 들면 에테르 화합물, 에스테르 화합물, 아미드 화합물, 선형 카보네이트 화합물, 또는 환형 카보네이트 화합물 등을 각각 단독으로 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있다. 그 중에서 대표적으로는 환형 카보네이트 화합물, 선형 카보네이트 화합물, 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다.

[0092] 상기 환형 카보네이트 화합물의 구체적인 예로는 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 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물이 있다. 또한, 상기 선형 카보네이트 화합물의 구체적인 예로는 디메틸 카보네이트(dimethyl carbonate, DMC), 디에틸 카보네이트(diethyl carbonate, DEC), 디프로필 카보네이트, 에틸메틸 카보네이트(EMC), 메틸프로필 카보네이트 및 에틸프로필 카보네이트 로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물 등이 대표적으로 사용될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0093] 특히, 상기 카보네이트계 유기용매 중 환형 카보네이트인 에틸렌 카보네이트 및 프로필렌 카보네이트는 고점도의 유기용매로서 유전율이 높아 전해질 내의 리튬염을 잘 해리시키므로 바람직하게 사용될 수 있으며, 이러한 환형 카보네이트에 디메틸 카보네이트 및 디에틸 카보네이트와 같은 저점도, 저유전율 선형 카보네이트를 적당한 비율로 혼합하여 사용하면 높은 전기 전도율을 갖는 전해액을 만들 수 있어 더욱 바람직하게 사용될 수 있다.

[0094] 또한, 상기 유기용매 중 에테르로는 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.

[0095] 그리고 상기 유기용매 중 에스테르로는 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, 프로필 아세테이트, 메틸 프로피오네이트, 에틸 프로피오네이트, 프로필 프로피오네이트, 부틸 프로피오네이트와 같은 선형 에스테르; 및 γ -부티로락톤, γ -발레로락톤, γ -카프로락톤, σ -발레로락톤, 및 ϵ -카프로락톤과 같은 환형 에스테르로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0097] 또한, 본 발명의 일 실시예에서는,

[0098] 양극, 음극, 상기 양극 및 음극 사이에 개재된 분리막 및 비수전해액을 포함하는 이차전지에 있어서, 상기 전해액으로 본 발명의 전해액을 포함하는 리튬 이차전지를 제공한다.

[0099] 구체적으로, 본 발명의 리튬 이차전지는 양극, 음극 및 양극과 음극 사이에 개재된 분리막으로 이루어진 전극 구조체에 본 발명의 비수 전해액을 주입하여 제조할 수 있다. 이때, 전극 구조체를 이루는 양극, 음극 및 분리막은 리튬 이차전지 제조에 통상적으로 사용되던 것들이 모두 사용될 수 있다.

[0100] 이때, 상기 양극은 양극 집전체 상에 양극활물질, 바인더, 도전제 및 용매 등을 포함하는 양극 합제를 코팅하여

제조할 수 있다.

- [0101] 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.
- [0102] 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, 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, $\text{LiNi}_{1-Y}\text{Mn}_Y\text{O}_2$ (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), 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), 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 독립적인 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. 이 중에서도 전지의 용량 특성 및 안정성을 높일 수 있다는 점에서 상기 리튬 복합금속 산화물은 LiCoO_2 , LiMnO_2 , LiNiO_2 , 리튬 니켈망간코발트 산화물(예를 들면, $\text{Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$, $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$, $\text{Li}(\text{Ni}_{0.7}\text{Mn}_{0.15}\text{Co}_{0.15})\text{O}_2$ 또는 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1})\text{O}_2$ 등), 또는 리튬 니켈코발트알루미늄 산화물(예를 들면, $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 등) 등일 수 있으며, 리튬 복합금속 산화물을 형성하는 구성원소의 종류 및 함량비 제어에 따른 개선 효과의 현저함을 고려할 때 상기 리튬 복합금속 산화물은 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$, $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$, $\text{Li}(\text{Ni}_{0.7}\text{Mn}_{0.15}\text{Co}_{0.15})\text{O}_2$ 또는 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1})\text{O}_2$ 등일 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다.
- [0103] 상기 양극 활물질은 각각의 양극 합제의 전체 중량을 기준으로 80 중량% 내지 99 중량%로 포함될 수 있다.
- [0104] 상기 바인더는 활물질과 도전재 등의 결합과 집전체에 대한 결합에 조력하는 성분으로서, 통상적으로 양극 합제의 전체 중량을 기준으로 1 내지 30 중량%로 첨가된다. 이러한 바인더의 예로는, 폴리불화비닐리덴, 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.
- [0105] 상기 도전재는 통상적으로 양극 합제의 전체 중량을 기준으로 1 내지 30 중량%로 첨가된다.
- [0106] 이러한 도전재는 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. 시판되고 있는 도전재의 구체적인 예로는 아세틸렌 블랙 계열인 셰브론 케미칼 컴퍼니(Chevron Chemical Company)나 덴카 블랙(Denka Singapore Private Limited), 걸프 오일 컴퍼니(Gulf Oil Company) 제품 등), 케트젠블랙(Ketjenblack), EC 계열(아르막 컴퍼니(Armak Company) 제품), 불칸(Vulcan) XC-72(캐보트 컴퍼니(Cabot Company) 제품) 및 슈퍼(Super) P(Timcal 사 제품) 등이 있다.
- [0107] 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 고형분의 농도가 50 중량% 내지 95 중량%, 바람직하게 70 중량% 내지 90 중량%가 되도록 포함될 수 있다.
- [0109] 또한, 상기 음극은 예를 들어, 음극 집전체 상에 음극 활물질, 바인더, 도전재 및 용매 등을 포함하는 음극 합

제를 코팅하여 제조할 수 있다.

- [0110] 상기 음극 집전체는 일반적으로 3 내지 500 μm 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, 부식포체 등 다양한 형태로 사용될 수 있다.
- [0111] 상기 음극 활물질로는 천연흑연, 인조흑연, 탄소소재; 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.
- [0112] 상기 음극 활물질은 음극 합제의 전체 중량을 기준으로 80 중량% 내지 99중량%로 포함될 수 있다.
- [0113] 상기 바인더는 도전재, 활물질 및 집전체 간의 결합에 조력하는 성분으로서, 통상적으로 음극 합제의 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(EPDM), 숄론화-EPDM, 스티렌-부타디엔 고무, 불소 고무, 이들의 다양한 공중합체 등을 들 수 있다.
- [0114] 상기 도전재는 음극 활물질의 도전성을 더욱 향상시키기 위한 성분으로서, 음극 합제의 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, 피네이스 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.
- [0115] 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. 예를 들면, 음극 활물질, 및 선택적으로 바인더 및 도전재를 포함하는 고형분의 농도가 50 중량% 내지 95 중량%, 바람직하게 70 중량% 내지 90 중량%가 되도록 포함될 수 있다.
- [0117] 또한, 분리막으로는 종래에 분리막으로 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 부식포, 예를 들어 고용점의 유리 섬유, 폴리에틸렌테레프탈레이트 섬유 등으로 된 부식포를 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0118] 본 발명의 리튬 이차전지의 외형은 특별한 제한이 없으나, 캔을 사용한 원통형, 각형, 파우치(pouch)형 또는 코인(coin)형 등이 될 수 있다.
- [0120] 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.

[0122] **실시예**

[0123] **실시예 1.**

[0124] (비수전해액 제조)

[0125] 플루오로에틸렌 카보네이트 (FEC), 프로필렌 카보네이트 (PC) 및 에틸렌카보네이트(EC)를 30: 10 : 60 (vol%)의

비율로 혼합하여 유기용매 혼합액을 제조하였다. 이후, 제조된 유기용매 혼합액 전체 중량을 기준으로 상기 화학식 1a의 화합물을 0.5 중량%로 첨가하고, LiPF_6 을 1M 농도가 되도록 용해시켜 비수 전해액을 제조하였다.

- [0127] (양극 제조)
- [0128] 용제인 N-메틸-2-피롤리돈 (NMP) 100 중량부를 기준으로 양극 활물질 (리튬 코발트 복합산화물 (LiCo_2)) : 도전재 (카본 블랙) : 바인더 (폴리비닐리덴플루오라이드 (PVDF))를 90 : 5 : 5 중량% 비율 혼합한 양극 합제 40 중량부를 첨가하여 양극 합제를 제조하였다. 상기 양극 합제를 두께가 $100\mu\text{m}$ 인 양극 집전체 (Al 박막)에 도포하고, 건조하고 롤 프레스(roll press)를 실시하여 양극을 제조하였다.
- [0130] (음극 제조)
- [0131] 용제인 N-메틸-2-피롤리돈 (NMP) 100 중량부를 기준으로 천연 흑연 : 바인더 (PVDF) : 도전재(카본 블랙)를 95 : 2 : 3 중량% 비율로 혼합한 음극 합제 90 중량부를 첨가하여 음극 합제를 제조하였다. 상기 음극 합제를 두께가 $90\mu\text{m}$ 인 음극 집전체 (Cu 박막)에 도포하고, 건조하고 롤 프레스(roll press)를 실시하여 음극을 제조하였다.
- [0133] (이차전지 제조)
- [0134] 전술한 방법으로 제조한 양극과 음극을 폴리에틸렌 다공성 필름과 함께 적층하여 전극조립체를 제조한 후, 상기 제조된 비수 전해액을 주액하여 리튬 이차전지를 제조하였다.
- [0136] **실시예 2.**
- [0137] 상기 실시예 1에서 비수전해액 제조 시에 비수 전해액 첨가제로 상기 화학식 1a의 화합물 대신 화학식 1b의 화합물을 포함하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로 비수 전해액 및 이를 포함하는 리튬 이차전지를 제조하였다.
- [0139] **실시예 3.**
- [0140] 상기 실시예 1에서 비수전해액 제조 시에 비수 전해액 첨가제로 상기 화학식 1a의 화합물 대신 화학식 1c의 화합물을 포함하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로 비수 전해액 및 이를 포함하는 리튬 이차전지를 제조하였다.
- [0142] **실시예 4.**
- [0143] 상기 실시예 1에서 비수전해액 제조 시에 비수 전해액 첨가제로 상기 화학식 1a의 화합물 대신 화학식 2a의 화합물을 포함하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로 비수 전해액 및 이를 포함하는 리튬 이차전지를 제조하였다.
- [0145] **실시예 5.**
- [0146] 상기 실시예 1에서 비수전해액 제조 시에 상기 화학식 1a의 화합물을 5 중량%를 포함하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로 비수 전해액 및 이를 포함하는 리튬 이차전지를 제조하였다.
- [0148] **실시예 6.**
- [0149] 상기 실시예 3에서 비수전해액 제조 시에 상기 화학식 1c의 화합물을 5 중량%를 포함하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로 비수 전해액 및 이를 포함하는 리튬 이차전지를 제조하였다.

[0151] 실시예 7.

[0152] 상기 실시예 1의 비수전해액 제조 시에 첨가제로 상기 화학식 1a의 화합물을 7 중량%를 포함하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 전해액 및 이를 포함하는 전지를 제조하였다.

[0154] 실시예 8.

[0155] 상기 실시예 3의 비수전해액 제조 시에 첨가제로 상기 화학식 1c의 화합물을 7 중량%를 포함하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 3과 동일한 방법으로 전해액 및 이를 포함하는 전지를 제조하였다.

[0157] 실시예 9.

[0158] 상기 실시예 4의 비수전해액 제조 시에 첨가제로 상기 화학식 2a의 화합물을 7 중량%를 포함하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 4와 동일한 방법으로 전해액 및 이를 포함하는 전지를 제조하였다.

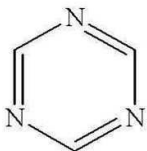
[0160] 비교예 1.

[0161] 상기 실시예 1에서 비수전해액 제조 시에 비수전해액 첨가제를 포함하지 않는 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로 비수 전해액 및 이를 포함하는 리튬 이차전지를 제조하였다.

[0163] 비교예 2.

[0164] 상기 실시예 1에서 비수전해액 제조 시에 비수 전해액 첨가제로 상기 화학식 1a의 화합물 대신 하기 화학식 3a의 화합물을 포함하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로 비수 전해액 및 이를 포함하는 리튬 이차전지를 제조하였다.

[0165] [화학식 3a]

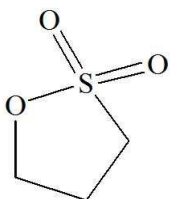


[0166]

[0168] 비교예 3

[0169] 상기 실시예 1에서 비수전해액 제조 시에 비수전해액 첨가제로 상기 화학식 1a의 화합물 대신 하기 화학식 3b의 화합물을 포함하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로 비수 전해액 및 이를 포함하는 리튬 이차전지를 제조하였다.

[0170] [화학식 3b]



[0171]

[0172] 비교예 4

[0173] 상기 실시예 1에서 비수전해액 제조 시에 비수전해액 첨가제로 상기 화학식 1a의 화합물 대신 상기 화학식 3a 및 3b의 화합물을 각각 0.5 중량%의 비율로 포함하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로 비수 전해액 및 이를 포함하는 리튬 이차전지를 제조하였다.

[0175] **실험예**

[0176] **실험예 1: 과충전 안전성 측정**

[0177] 실시예 1 내지 9 및 비교예 1 내지 4에서 제조된 전지를 0.8C rate로 4.35V까지 정전류/정전압 조건 충전 및 0.05C cut off 충전을 실시하고, 0.5C 3.0V로 방전을 실시하였다.

[0178] 그 다음으로, 0.8C 10V에서 과충전을 실시하였다. 과충전 후 전지의 발화, 폭발 및 전해액 누출이 모두 없는 경우만 OK로 평가하고, 일부 전지의 발화 또는 전해액 누출이 있는 경우는 △로, 전지의 발화 또는 전해액 누출이 심화된 경우를 x로 평가하였다. 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[0180] **실험예 2: 고온 저장 성능 측정**

[0181] 실시예 1 내지 9 및 비교예 1 내지 4에서 제조된 이차전지를 0.8C rate로 4.35V까지 정전류/정전압 조건 충전 및 0.05C cut off 충전을 실시하고, 0.5C 3.0V로 방전하였다(초기방전 용량). 이어서 0.8C rate로 4.35V까지 정전류/정전압 조건 충전 및 0.05C cut off 충전을 실시하고, 60℃에서 2주간 보관하였다. 이후 상온에서 0.5C 3.0V로 방전하여 그 방전량을 측정하였다(잔존 방전량). 이어서 0.8C rate, 4.35V까지 정전류/정전압 조건 충전 및 0.05C cut off 충전, 0.5C 3.0V 방전하여 방전량을 측정하였다(회복 방전량).

[0182] 이어서, 상기 실험예 의해 얻어진 실시예 1 내지 9 및 비교예 1 내지 4에서 제조된 이차전지의 과충전안전성, 잔존방전량 및 회복방전량 결과를 하기 표 1에 기재하였다. 이때, 잔존 방전량과 회복 방전량은 초기 방전량 대비 %로 나타내었다. 또한, 상기 실험예 의해 얻어진 실시예 1 내지 6 및 비교예 1 내지 4에서 제조된 이차전지의 수명 특성을 도 1에 나타내었다.

표 1

	첨가제		과충전 안전성	잔존방전량 (%)	회복방전량 (%)
	화합물	사용량			
실시예 1	1a	0.5 중량%	OK	85	95
실시예 2	1b	0.5 중량%	OK	83	97
실시예 3	1c	0.5 중량%	OK	80	95
실시예 4	2a	0.5 중량%	OK	87	94
실시예 5	1a	5 중량%	OK	87	97
실시예 6	1c	5 중량%	OK	88	97
실시예 7	1a	7 중량%	-	insoluble	insoluble
실시예 8	1c	7 중량%	-	insoluble	insoluble
실시예 9	2a	7 중량%	-	insoluble	insoluble
비교예 1	-	-	X	67	83
비교예 2	3a	0.5 중량%	△	70	80
비교예 3	3b	0.5 중량%	X	80	87
비교예 4	3a	0.5 중량%	△	78	85
	3b	0.5 중량%			

[0185] 상기 표 1에 나타난 바와 같이, 본 발명의 비수전해액 첨가제를 포함하는 실시예 1 내지 6의 이차전지는 고온에서의 사이클이 진행되어도 용량이 유지되어, 비수 전해액 첨가제를 포함하지 않는 비교예 1의 이차전지와 비교하여 잔존 방전량과 회복 방전량이 모두 우수한 것을 알 수 있다. 또한, 도 1에 나타난 바와 같이 사이클 수명 특성 또한 우수한 것을 알 수 있다. 이는 본 발명의 화학식 1a 내지 1c, 또는 화학식 2a로 표시되는 화합물을 포함하는 비수전해액 첨가제의 경우, 화합물 구조 내에 포함된 트리아진 작용기와 S(=O) 작용기가 함께 피막 형

성 반응에 참여하면서 피막의 열적 안정성도 향상되는 것으로 예측된다.

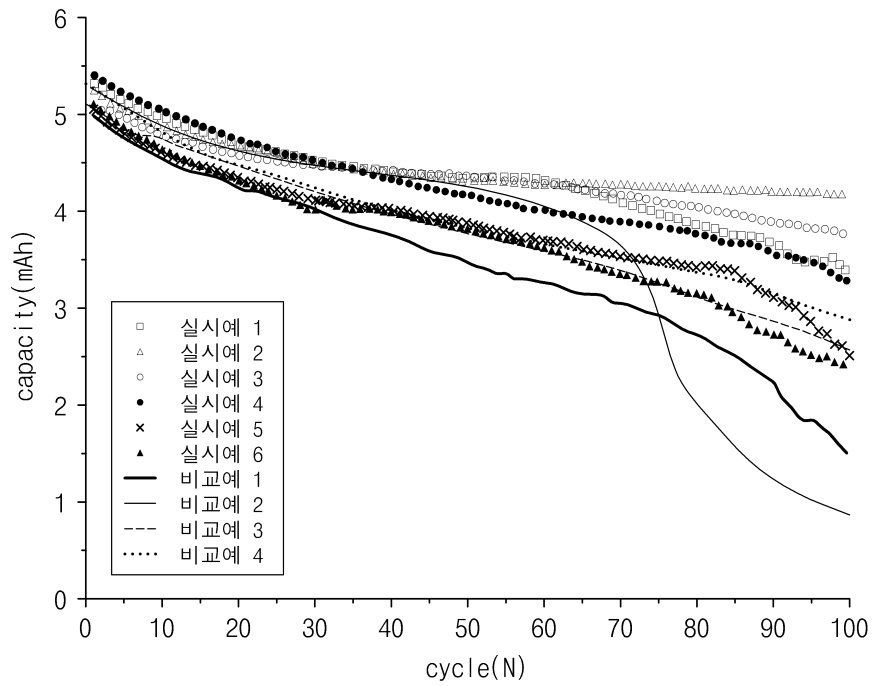
- [0186] 한편, 상기 화학식 3a의 화합물을 포함하는 비교예 2의 이차전지의 경우 고온에서의 사이클이 진행될 수록 잔존 방전량 및 회복 방전량이 모두 저하되는 것을 알 수 있다 (도 1 참조).
- [0187] 또한, 상기 화학식 3b의 화합물을 포함하는 비교예 3의 이차전지의 경우, 잔존 및 회복 방전량은 크게 저하되지 않는 반면, 초반 수명 특성이 좋지 않고, 특히 과충전 안전성이 낮다는 단점이 있다 (도 1 참조).
- [0188] 또한, 상기 화학식 3a와 3b의 화합물을 모두 포함하는 비교예 4의 이차전지의 경우에도, 비교예 2의 이차전지와 같이 고온에서의 사이클이 진행될수록 잔존 방전량 및 회복 방전량이 모두 저하되는 것을 알 수 있다 (도 1 참조).
- [0189] 한편, 비수전해액 첨가제를 과량으로 포함하는 실시예 7 내지 9의 이차전지의 경우, 용해도가 낮아 고온 저장 성능 특성 측정에 어려움이 있다.

[0191] **실험예 2: AC 임피던스(alternative-current impedance: ACI)의 측정**

- [0192] 상기 실시예 1 내지 6과 비교예 4의 리튬 이차 전지를 SOC 0% 상태에서 25℃온도 조건에서 1시간 동안 둔 후 50mHz-100kHz까지 스캔하면서 전지의 AC 임피던스를 측정하였다. 이때 교류 전류의 진폭은 10mV이었으며, 전지의 직류전위(DC potential)은 3.74V이었다. 그 결과를 도 2에 나타내었다.
- [0193] 이때, 도 2의 그래프에서 X축과의 교차점은 전지의 0hm 저항을 의미하고, 뒷부분의 반원(half circle)은 극판 표면에 형성되는 SEI에 의한 저항을 의미한다. 즉 반원의 지름이 작을수록 SEI에 의해 유발되는 저항의 크기가 작다는 것을 의미한다.
- [0194] 도 2에 나타난 바와 같이, 실시예 1 내지 6에 비하여 첨가량이 많은 비교예 4는 저항이 크게 증가한 것을 알 수 있다. 또한 비교예 4는 용출된 Co의 양도 많고 수명도 저하 됨을 알 수 있다.
- [0195] 또한, 실시예 1 내지 6의 이차전지 중에서도 화학식 1a, 1c, 및 2a으로 표시되는 화합물을 포함하는 비수 전해액을 사용한 실시예 1, 3 및 4의 이차전지가 실시예 2의 이차전지 보다 저항이 약간 더 감소하는 효과가 있다.
- [0196] 또한, 실시예 1 내지 4의 이차전지에 비하여 비수전해액 첨가제 함량이 증가한 실시예 5 및 6의 이차전지의 경우에도, 첨가제의 함량 증가에 따른 저항 증가 현상이 나타나는 것을 알 수 있다.
- [0197] 즉, 실시예 5 및 6의 이차전지는 비교예 4의 이차전지와 비슷한 저항을 나타내기는 하지만, 상술한 바와 같이 비교예 4의 이차전지에 비하여 고온 저장 성능 및 과충전 안정성이 개선되었다.

도면

도면1



도면2

