

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

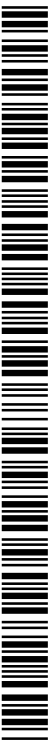


(43) 국제공개일
2010년 5월 20일 (20.05.2010)

PCT

(10) 국제공개번호
WO 2010/056064 A2

- (51) 국제특허분류:
H01M 10/0567 (2010.01) H01M 4/525 (2010.01)
H01M 10/0569 (2010.01) H01M 10/0525 (2010.01)
 - (21) 국제출원번호: PCT/KR2009/006687
 - (22) 국제출원일: 2009년 11월 13일 (13.11.2009)
 - (25) 출원언어: 한국어
 - (26) 공개언어: 한국어
 - (30) 우선권정보:
10-2008-0112724 2008년 11월 13일 (13.11.2008) KR
10-2009-0109232 2009년 11월 12일 (12.11.2009) KR
 - (71) 출원인 (US 을(를) 제외한 모든 지정국에 대하여): 주식회사 엘지화학 (LG CHEM, LTD.) [KR/KR]; 서울 영등포구 여의도동 20, 150-721 Seoul (KR).
 - (72) 발명자; 겸
 - (75) 발명자/출원인 (US 에 한하여): 전중호 (JEON, Jong-Ho) [KR/KR]; 대전 유성구 도룡동 LG사원아파트 9동 505호, 305-340 Daejeon (KR). 김수진 (KIM, Soo-Jin) [KR/KR]; 대전 유성구 반석동 반석마을아파트 502동 903호, 305-749 Daejeon (KR). 이호춘 (LEE, Ho-Chun) [KR/KR]; 대전 유성구 관평동 신동아파밀리에 508동 601호, 305-745 Daejeon (KR).
 - (74) 대리인: 특허법인 필앤온지 (PHIL & ONZI INT'L PATENT & LAW FIRM); 서울 서초구 서초동 1536-7 진석빌딩 8층, 137-872 Seoul (KR).
 - (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
 - (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 유럽 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 공개:
— 국제조사보고서 없이 공개하며 보고서 접수 후 이를 별도 공개함 (규칙 48.2(g))



WO 2010/056064 A2

(54) Title: NON-AQUEOUS ELECTROLYTIC SOLUTION FOR A LITHIUM SECONDARY BATTERY, AND LITHIUM SECONDARY BATTERY COMPRISING SAME

- (54) 발명의 명칭 : 리튬 이차전지용 비수 전해액 및 이를 구비한 리튬 이차전지
- (57) Abstract: The present invention relates to a non-aqueous electrolytic solution for a lithium secondary battery, and to a lithium secondary battery comprising same. The non-aqueous electrolytic solution for a lithium secondary battery of the present invention is expressed in a specific chemical formula, and further comprises silicon-based compounds containing a hydroxyl group and a hydrocarbon group having a carbon double bond at the same time. When the non-aqueous electrolytic solution of the present invention is employed in a lithium secondary battery, the lifespan of the charge/discharge cycles can be improved, and the decomposition reaction of the electrolytic solution is suppressed even when the battery in a fully-charged state is kept at a high temperature or charged/discharged, thus preventing swelling and improving the lifespan characteristics of the battery even at a high temperature.
- (57) 요약서: 본 발명은 리튬 이차전지용 비수 전해액 및 이를 구비한 리튬 이차전지에 관한 것이다. 본 발명의 리튬 이차전지용 비수 전해액은 특정의 화학식으로 표시되며, 수산기와 탄소 이중결합을 갖는 탄화수소기를 동시에 갖는 실리콘계 화합물을 더 포함한다. 본 발명의 비수계 전해액을 리튬 이차전지에 사용시 충방전 사이클 수명특성이 개선될 뿐만 아니라, 전지가 만충전 상태 (fully-charged state)에서 고온에 보관되거나 충방전이 진행되더라도 전해액의 분해반응이 억제됨으로, 스웰링(swelling) 현상을 개선하여 전지의 고온 수명특성이 향상된다.

명세서

발명의 명칭: 리튬 이차전지용 비수 전해액 및 이를 구비한 리튬 이차전지

기술분야

- [1] 본 발명은 리튬 이차전지용 비수 전해액 및 이를 함유한 리튬 이차전지에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 최근 에너지 저장 기술에 대한 관심이 갈수록 높아지고 있다. 휴대폰, 캠코더 및 노트북 PC, 나아가서는 전기 자동차의 에너지까지 적용 분야가 확대되면서, 이러한 전자 기기의 전원으로 사용되는 전지의 고에너지 밀도화에 대한 요구가 높아지고 있다. 리튬 이차전지는 이러한 요구를 가장 잘 충족시킬 수 있는 전지로서, 현재 이에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.
- [3] 현재 적용되고 있는 이차전지 중에서 1990년대 초에 개발된 리튬 이차전지는 리튬이온을 흡장 및 방출할 수 있는 탄소재로 된 음극, 리튬 함유 산화물로 된 양극 및 혼합 유기용매에 리튬염이 적당량 용해된 비수 전해액으로 구성되어 있다.
- [4] 리튬 이차전지의 평균 방전 전압은 약 3.6~3.7V로서, 다른 알칼리 전지, 니켈-카드뮴 전지 등에 비하여 방전 전압이 높은 것이 장점 중의 하나이다. 이러한 높은 구동 전압을 내기 위해서는 충방전 전압 영역인 0~4.2V에서 전기화학적으로 안정한 전해액 조성이 필요하다. 이를 위하여, 에틸렌 카보네이트, 프로필렌 카보네이트 등의 환형 카보네이트 화합물 및 디메틸 카보네이트, 에틸메틸 카보네이트, 디에틸카보네이트 등의 선형 카보네이트 화합물이 적절히 혼합된 혼합 용매를 전해액의 용매로 이용한다. 전해액의 용질인 리튬염으로는 통상 LiPF_6 , LiBF_4 , LiClO_4 등을 사용하는데, 이들은 전지 내에서 리튬 이온의 공급원으로 작용하여 리튬 전지의 작동이 가능하게 한다.
- [5] 리튬 이차전지의 초기 충전시 리튬 금속 산화물 등의 양극 활물질로부터 나온 리튬 이온은 그래파이트 등의 음극 활물질로 이동하여, 음극 활물질의 층간에 삽입된다. 이때, 리튬은 반응성이 강하므로 그래파이트 등의 음극 활물질 표면에서 전해액과 음극 활물질을 구성하는 탄소가 반응하여 Li_2CO_3 , Li_2O , LiOH 등의 화합물을 생성한다. 이들 화합물은 그래파이트 등의 음극 활물질의 표면에 일종의 SEI(Solid Electrolyte Interface) 필름을 형성하게 된다.
- [6] SEI 필름은 이온 터널의 역할을 수행하여 리튬 이온만을 통과시킨다. SEI 필름은 이러한 이온 터널의 효과로서, 전해액 중에서 리튬 이온과 함께 이동하는 분자량이 큰 유기 용매 분자가 음극 활물질의 층간에 삽입되어 음극 구조가 파괴되는 것을 막아준다. 따라서, 전해액과 음극 활물질의 접촉을 방지함으로써 전해액의 분해가 발생하지 않고, 전해액 중의 리튬 이온의 양이 가역적으로

유지되어 안정적인 충방전이 유지된다.

- [7] 그러나, 박형의 각형 전지에서는, 상술한 SEI 형성 반응 중에 카보네이트계 용매의 분해로부터 발생하는 CO, CO₂, CH₄, C₂H₆ 등의 기체로 인하여 충전시 전지 두께가 팽창하는 문제가 발생한다. 또한, 만충전 상태에서 고온 방치시 시간이 경과함에 따라서, SEI 필름이 증가된 전기화학적 에너지와 열에너지에 의해 서서히 붕괴되어, 노출된 음극 표면과 주위의 전해액이 반응하는 부반응이 지속적으로 일어나게 된다. 이때의 계속적인 기체 발생으로 인하여 전지의 내압이 상승하게 되며, 그 결과 각형 전지와 파우치 전지의 경우, 전지의 두께가 증가하여 핸드폰 및 노트북 등의 셋트에서 문제를 유발한다. 즉, 고온 방치 안전성이 불량하다. 또한, 에틸렌 카보네이트를 다량 포함하는 통상의 리튬 이차전지는 SEI 피막이 불안정하여 상기한 전지의 내압 상승 문제가 더 두드러진다. 이와 같은 문제점을 해결하기 위하여, 카보네이트 유기용매에 첨가제를 넣어 SEI 필름 형성 반응의 양상을 변화시키려는 연구가 진행되어 왔다. 그러나, 지금까지 알려진 바로는 전지 성능 향상을 위하여 특정 화합물을 전해액에 첨가할 경우, 일부 항목의 성능은 향상 되지만, 다른 항목의 성능은 감소되는 경우가 많았다.

발명의 상세한 설명

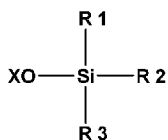
기술적 과제

- [8] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 전술한 종래기술의 문제점을 해결하여, 리튬 이차전지에 적용시 충방전 사이클 수명특성이 개선될 뿐 아니라, 전지가 만충전 상태(fully-charged state)에서 고온에 보관되거나 충방전이 진행되더라도 전해액의 분해반응이 억제되어 스웰링(swelling) 현상이 개선된 리튬 이차전지용 비수 전해액 및 이를 구비한 리튬 이차전지를 제공하는데 있다.

과제 해결 수단

- [9] 상기 기술적 과제를 달성하기 위하여, 본 발명에 따라 리튬염 및 카보네이트계 유기용매를 포함하는 리튬 이차전지용 비수 전해액은, 하기 화학식 1로 표시되는 실리콘계 화합물을 더 포함한다.

- [10] 화학식 1



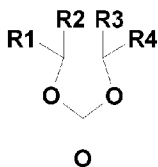
- [11] 상기 화학식 1에서, X는 수소원자이고, R1, R2 및 R3은 각각 서로 독립적으로 수소원자 또는 탄소수가 1 내지 10인 탄화수소기이되, 이 중 적어도 하나는 탄소 이중결합을 갖는다. 바람직하게는, 상기 화학식 1의 R1, R2 및 R3 중 적어도 어느 하나는 비닐기 또는 알릴기이다.

- [12] 상기 실리콘계 화합물로는 디메틸 비닐 실란올, 메틸에틸 비닐 실란올, 메틸프로필 비닐 실란올, 메틸부틸 비닐 실란올, 메틸 사이클로헥실 비닐

실란올, 메틸 페닐 비닐 실란올, 메틸 벤질 비닐 실란올, 디에틸 비닐 실란올, 에틸프로필 비닐 실란올, 에틸부틸 비닐 실란올, 에틸 사이클로헥실 비닐 실란올, 에틸 페닐 비닐 실란올, 에틸 벤질 비닐 실란올, 디프로필 비닐 실란올, 프로필부틸 비닐 실란올, 프로필 사이클로헥실 비닐 실란올, 프로필 페닐 비닐 실란올, 프로필 벤질 비닐 실란올, 디부틸 비닐 실란올, 부틸 사이클로헥실 비닐 실란올, 부틸 페닐 비닐 실란올, 부틸 벤질 비닐 실란올, 디사이클로헥실 비닐 실란올, 사이클로헥실 페닐 비닐 실란올, 사이클로헥실 벤질 비닐 실란올, 페닐 벤질 비닐 실란올, 디페닐 비닐 실란올, 디벤질 비닐 실란올 디메틸 알릴 실란올, 메틸에틸 알릴 실란올, 메틸프로필 알릴 실란올, 메틸부틸 알릴 실란올, 메틸 사이클로헥실 알릴 실란올, 메틸 페닐 알릴 실란올, 메틸 벤질 알릴 실란올, 디에틸 알릴 실란올, 에틸프로필 알릴 실란올, 에틸부틸 알릴 실란올, 에틸 사이클로헥실 알릴 실란올, 에틸 페닐 알릴 실란올, 에틸 벤질 알릴 실란올, 디프로필 알릴 실란올, 프로필부틸 알릴 실란올, 프로필 사이클로헥실 알릴 실란올, 프로필 페닐 알릴 실란올, 프로필 벤질 알릴 실란올, 디부틸 알릴 실란올, 부틸 사이클로헥실 알릴 실란올, 부틸 페닐 알릴 실란올, 부틸 벤질 알릴 실란올, 디사이클로헥실 알릴 실란올, 사이클로헥실 페닐 알릴 실란올, 사이클로헥실 벤질 알릴 실란올, 페닐 벤질 알릴 실란올, 디페닐 알릴 실란올, 디벤질 알릴 실란올 등을 각각 단독으로 또는 이들 중 2종 이상을 혼합하여 사용하는 것이 바람직하다.

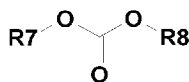
- [13] 본 발명의 비수 전해액에 있어서, 상기 카보네이트계 유기용매로는 환형 카보네이트 화합물, 선형 카보네이트 화합물 또는 이들의 혼합물을 사용할 수 있고, 선형 에스테르 화합물을 더 함유할 수 있다. 카보네이트계 유기용매로는 하기 화학식 2로 표시되는 환형 카보네이트 화합물 및 하기 화학식 3으로 표시되는 선형 카보네이트 화합물의 혼합물을 사용하는 것이 바람직하고, 필요에 따라 하기 화학식 4로 표시되는 환형 카보네이트 화합물을 더 함유할 수 있다.

- [14] 화학식 2



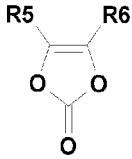
- [15] 상기 화학식 2에서, R1 내지 R4은 각각 서로 독립적으로 수소원자, 플루오르 원소(fluorine) 및 탄소수가 1 내지 4인 알킬기로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나이다.

- [16] 화학식 3



[17] 상기 화학식 3에서, R7 및 R8은 각각 서로 독립적으로 탄소수가 1 내지 4인 알킬기로서, 상기 알킬기는 선택적으로 적어도 하나 이상의 수소원자가 플루오르 원소(fluorine)로 치환될 수 있다.

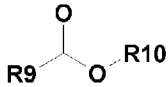
[18] 화학식 4



[19] 상기 화학식 4에서, R5 및 R6은 각각 서로 독립적으로 수소원자 또는 탄소수가 1 내지 4인 알킬기이다.

[20] 또한, 본 발명의 비수 전해액에 있어서, 카보네이트계 유기용매는 상기 화학식 2로 표시되는 환형 카보네이트 화합물을 포함하고, 비수 전해액은 하기 화학식 5로 표시되는 선형 에스테르 화합물을 더 함유하는 것이 바람직하다.

[21] 화학식 5



[22] 상기 화학식 5에서, R9 및 R10은 각각 서로 독립적으로 탄소수가 1 내지 4인 알킬기로서, 상기 알킬기는 선택적으로 적어도 하나 이상의 수소원자가 플루오르 원소(fluorine)로 치환될 수 있다.

[23] 전술한 리튬 이차전지용 비수 전해액은 음극과 양극을 구비하는 통상적인 리튬 이차전지에 유용하게 적용된다.

[24] 본 발명의 리튬 이차전지에 있어서, 양극으로는 리튬코발트옥사이드, 리튬 니켈계 산화물 또는 이들의 혼합물을 사용하는 것이 바람직한데, 리튬 니켈계 산화물로는 $\text{Li}_{1-x}(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)\text{O}_2$ ($-0.1 \leq x \leq 0.1$, $0 < a < 1$, $0 < b < 1$, $0 < c < 1$, $a+b+c=1$)을 사용하는 것이 더욱 바람직하다.

발명의 효과

[25] 본 발명에 따른 비수 전해액을 리튬 이차전지에 사용시, 충방전 사이클 수명특성의 저하현상이 개선될 뿐 아니라, 전지가 만충전 상태(fully-charged state)에서 고온에 보관되거나 충방전이 진행되더라도 전해액의 분해반응이 억제됨으로, 스웰링(swelling) 현상을 막을 수 있고, 고온 수명특성을 향상시킬 수 있다.

[26] 이러한 효과는 양극으로서 리튬 니켈계 산화물을 사용하는 경우 더욱 현저하다.

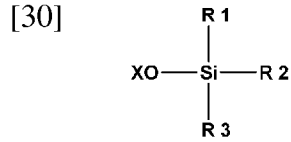
발명의 실시를 위한 최선의 형태

[27] 이하, 본 발명에 대해 상세히 설명하기로 한다. 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.

[28] 본 발명에 따라 리튬염 및 유기용매를 포함하는 리튬 이차전지용 비수 전해액은 하기 화학식 1로 표시되는 실리콘계 화합물을 더 포함한다.

[29] <화학식 1>



[31] 상기 화학식 1에서, X는 수소원자이고, R1, R2 및 R3은 각각 서로 독립적으로 수소원자 또는 탄소수가 1 내지 10인 탄화수소기이되, 이 중 적어도 하나는 탄소 이중결합을 갖는다. 바람직하게는, 상기 화학식 1의 R1, R2 및 R3 중 적어도 어느 하나는 비닐기 또는 알릴기이다.

[32] 상기 화학식 1로 표시되는 실리콘계 화합물은 수산기와 탄소 이중결합을 갖는 탄화수소기를 동시에 갖는다. 실리콘계 화합물이 갖는 탄소 이중결합 관능기로 인해 전지의 초기 충전시 음극과의 환원반응을 통해 유기용매보다 먼저 음극 표면에 SEI를 형성한다. 또한, 실리콘계 화합물이 갖는 수산기는 전해액에서 발생한 불산과 반응하여 탈수반응함으로써 안정한 화합물이 된다. 이에 따라, 본 발명의 실리콘계 화합물을 포함하는 비수 전해액을 리튬 이차전지에 사용시, 충방전 사이클 수명특성의 저하현상이 개선될 뿐 아니라, 전지가 만충전 상태(fully-charged state)에서 고온에 보관되거나 충방전이 진행되더라도 전해액의 분해반응이 억제됨으로, 스웰링(swelling) 현상을 막을 수 있고, 고온 수명특성을 향상시킬 수 있다.

[33] 이러한 화학식 1의 실리콘계 화합물의 함량은 비수 전해액 100 중량부를 기준으로 0.1 내지 12 중량부인 것이 바람직하다. 만약 실리콘계 화합물의 함량이 0.1 중량부 미만이면 전극에서의 충분한 SEI(solid-electrolyte interface)를 형성할 수 없어 본 발명의 효과를 기대하기 어려울 수 있고, 12 중량부를 초과하게 되면 제조된 비수계 전해액의 점도 증가 및 형성된 SEI의 저항 증가로 본 발명의 효과가 감소할 수 있다.

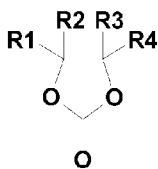
[34] 이러한 화학식 1의 실리콘계 화합물로는 디메틸 비닐 실란올, 메틸에틸 비닐 실란올, 메틸프로필 비닐 실란올, 메틸부틸 비닐 실란올, 메틸 사이클로헥실 비닐 실란올, 메틸 페닐 비닐 실란올, 메틸 벤질 비닐 실란올, 디에틸 비닐 실란올, 에틸프로필 비닐 실란올, 에틸부틸 비닐 실란올, 에틸 사이클로헥실 비닐 실란올, 에틸 페닐 비닐 실란올, 에틸 벤질 비닐 실란올, 디프로필 비닐 실란올, 프로필부틸 비닐 실란올, 프로필 사이클로헥실 비닐 실란올, 프로필 페닐 비닐 실란올, 프로필 벤질 비닐 실란올, 디부틸 비닐 실란올, 부틸 사이클로헥실 비닐 실란올, 부틸 페닐 비닐 실란올, 부틸 벤질 비닐 실란올, 디사이클로헥실 비닐 실란올, 사이클로헥실 페닐 비닐 실란올, 사이클로헥실

벤질 비닐 실란올, 페닐 벤질 비닐 실란올, 디페닐 비닐 실란올, 디벤질 비닐 실란올 디메틸 알릴 실란올, 메틸에틸 알릴 실란올, 메틸프로필 알릴 실란올, 메틸부틸 알릴 실란올, 메틸 사이클로헥실 알릴 실란올, 메틸 페닐 알릴 실란올, 메틸 벤질 알릴 실란올, 디에틸 알릴 실란올, 에틸프로필 알릴 실란올, 에틸부틸 알릴 실란올, 에틸 사이클로헥실 알릴 실란올, 에틸 페닐 알릴 실란올, 에틸 벤질 알릴 실란올, 디프로필 알릴 실란올, 프로필부틸 알릴 실란올, 프로필 사이클로헥실 알릴 실란올, 프로필 페닐 알릴 실란올, 프로필 벤질 알릴 실란올, 디부틸 알릴 실란올, 부틸 사이클로헥실 알릴 실란올, 부틸 페닐 알릴 실란올, 부틸 벤질 알릴 실란올, 디사이클로헥실 알릴 실란올, 사이클로헥실 페닐 알릴 실란올, 사이클로헥실 벤질 알릴 실란올, 페닐 벤질 알릴 실란올, 디페닐 알릴 실란올, 디벤질 알릴 실란올 등을 각각 단독으로 또는 이들 중 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.

- [35] 본 발명의 비수 전해액에 있어서, 카보네이트계 유기용매로는 통상적으로 사용되는 카보네이트계 유기용매, 예를 들어 환형 카보네이트 화합물, 선형 카보네이트 화합물 또는 이들의 혼합물을 사용할 수 있고, 선형 에스테르 화합물을 더 함유할 수 있다. 카보네이트계 유기용매로는 하기 화학식 2로 표시되는 환형 카보네이트 화합물 및 하기 화학식 3으로 표시되는 선형 카보네이트 화합물의 혼합물을 사용하는 것이 바람직하고, 필요에 따라 하기 화학식 4로 표시되는 환형 카보네이트 화합물을 더 함유할 수 있다.

[36] <화학식 2>

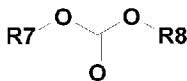
[37]



- [38] 상기 화학식 2에서, R1 내지 R4은 각각 서로 독립적으로 수소원자, 플루오르 원소(fluorine) 및 탄소수가 1 내지 4인 알킬기로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나이다.

[39] <화학식 3>

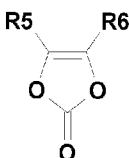
[40]



- [41] 상기 화학식 3에서, R7 및 R8은 각각 서로 독립적으로 탄소수가 1 내지 4인 알킬기로서, 상기 알킬기는 선택적으로 적어도 하나 이상의 수소원자가 플루오르 원소(fluorine)로 치환될 수 있다.

[42] <화학식 4>

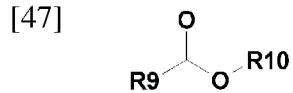
[43]



[44] 상기 화학식 4에서, R5 및 R6은 각각 서로 독립적으로 수소원자 또는 탄소수가 1 내지 4인 알킬기이다.

[45] 또한, 본 발명의 비수 전해액에 있어서, 카보네이트계 유기용매는 상기 화학식 2로 표시되는 환형 카보네이트 화합물을 포함하고, 비수 전해액은 하기 화학식 5로 표시되는 선형 에스테르 화합물을 더 함유하는 것이 바람직하다.

[46] <화학식 5>



[48] 상기 화학식 5에서, R9 및 R10은 각각 서로 독립적으로 탄소수가 1 내지 4인 알킬기로서, 상기 알킬기는 선택적으로 적어도 하나 이상의 수소원자가 플루오르 원소(fluorine)로 치환될 수 있다.

[49] 환형 카보네이트 화합물은 전해질 내의 리튬염을 잘 해리시키므로 전지의 충방전 용량 향상에 기여한다. 화학식 2로 표시되는 카보네이트 화합물로는 에틸렌 카보네이트, 프로필렌 카보네이트, 플루오로에틸렌카보네이트, 부틸렌 카보네이트 등을 각각 단독으로 또는 이들 중 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다. 특히, 에틸렌 카보네이트 또는 에틸렌 카보네이트와 프로필렌 카보네이트의 혼합물은 유전율이 높아 전해질 내의 리튬염을 더욱 잘 해리시킨다. 에틸렌 카보네이트와 프로필렌 카보네이트의 혼합물을 사용하는 경우, 프로필렌 카보네이트의 바람직한 혼합 부피비는 에틸렌 카보네이트의 1/4 ~ 1이다.

[50] 또한, 화학식 3의 선형 카보네이트 화합물은 리튬 이차전지의 충방전 효율 향상 및 전지특성의 최적화에 기여할 수 있는데, 이러한 화합물로는 디메틸 카보네이트, 디에틸 카보네이트, 에틸메틸 카보네이트, 메틸프로필 카보네이트 등으로 이들 중 1종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다. 화학식 4의 환형 카보네이트 화합물로는 비닐렌 카보네이트를 들 수 있다.

[51] 한편, 화학식 5의 선형 에스테르 화합물은 빙점이 낮고 비등점이 비교적 높으며, 우수한 저온 특성을 나타내는 저점도, 저융점의 유기용매이다. 또한, 탄소재 음극에 대한 반응성이 비교적 낮다. 이러한 선형 에스테르계 화합물은 전술한 환형 카보네이트 화합물과 혼합되어 리튬 이차전지의 저온 방전 특성과 수명 개선에 기여할 수 있다. 즉, 선형 에스테르계 화합물은 리튬 이온을 적절하게 배위하여 상온 및 저온에서 높은 이온 전도도를 나타냄으로써 전지의 저온 방전특성 및 고율 방전특성을 향상시킨다. 또한, 용매의 고유 특성인 산화전압이 4.5V 이상으로, 충전시 양극에서의 전해액 분해 반응에 대한 저항성을 갖게 함으로써 전지의 수명성능을 향상시킨다. 더불어, 탄산 에스테르계 용매만을 비수 전해액으로 사용할 때보다 전극에 대한 젖음성(wettability)이 향상되므로, 전극 표면에 리튬 덴드라이트(dendrite) 형성을 억제하여 전지의 안전성 향상에 기여한다. 이러한 화학식 5의 선형 에스테르계

화합물로는 메틸 아세테이트, 에틸아세테이트, 프로필 아세테이트, 메틸 프로피오네이트, 에틸프로피오네이트, 프로필 프로피오네이트 등이 있고, 보다 바람직하게는 에틸 프로피오네이트, 에틸 3-플루오로프로파노에이트, 에틸 3,3-디플루오로프로파노에이트, 에틸 3,3,3-트리플루오로프로파노에이트, 2-플루오로에틸 프로피오네이트, 2,2-디플루오로에틸 프로피오네이트, 2,2,2-트리플루오로에틸 프로피오네이트, 2,2,2-트리플루오로에틸 3-플루오로프로파노에이트, 2,2,2-트리플루오로에틸 3,3-디플루오로프로파노에이트, 2,2,2-트리플루오로에틸 3,3,3-트리플루오로프로파노에이트 등을 각각 단독으로 또는 이들을 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있다.

- [52] 또한, 비수전해액에 전해질로서 포함되는 리튬염은 리튬 이차전지용 비수 전해액에 통상적으로 사용되는 것들이 제한 없이 사용될 수 있는데, 상기 리튬염의 대표적인 예로는 LiPF_6 , LiBF_4 , LiSbF_6 , LiAsF_6 , LiClO_4 , $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$, $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 등을 들 수 있다. 더불어, 전지 안전성을 향상 시키기 위하여 본 발명의 비수 전해액은 비닐 에틸렌 카보네이트, 숙시노니트릴, 사이클로헥실 벤젠, 비페닐, 1,3-디옥솔란-2-오닐메틸 알릴 술포네이트 등을 본 발명의 목적을 저해하지 않는 한도 내에서 더 함유할 수 있음은 물론이다.
- [53] 전술한 비수 전해액은 음극, 양극 및 비수 전해액을 구비하는 통상적인 리튬 이차전지의 비수 전해액으로서 사용된다.
- [54] 음극으로는 리튬이온을 흡장 및 방출할 수 있는 물질로서 통상적으로 탄소재로 된 물질이 사용되고, 양극으로는 리튬 함유 산화물로 된 물질이 통상적으로 사용된다.
- [55] 리튬이온을 흡장 및 방출할 수 있는 탄소재로는 저결정 탄소 및 고결정성 탄소 등이 모두 사용될 수 있다. 저결정성 탄소로는 연화탄소(soft carbon) 및 경화탄소(hard carbon)가 대표적이며, 고결정성 탄소로는 천연 흑연, 키시흑연(Kish graphite), 열분해 탄소(pyrolytic carbon), 액정 피치계 탄소섬유(mesophase pitch based carbon fiber), 탄소 미소구체(meso-carbon microbeads), 액정피치(Mesophase pitches) 및 석유와 석탄계 코크스(petroleum or coal tar pitch derived cokes) 등의 고온 소성탄소가 대표적이다. 이때 음극은 결합제를 포함할 수 있으며, 결합제로는 비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 코폴리머(PVDF-co-HFP), 폴리비닐리덴플루오라이드(polyvinylidene fluoride), 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile), 폴리메틸메타크릴레이트(polymethylmethacrylate) 등, 다양한 종류의 바인더 고분자가 사용될 수 있다.
- [56] 또한, 리튬 함유 산화물로 된 양극으로는 리튬 함유 전이금속 산화물이 바람직하게 사용될 수 있다. 더욱 바람직하게는 리튬코발트옥사이드(LiCoO_2),

리튬 니켈계 산화물을 각각 단독으로 또는 이들을 혼합하여 사용할 수 있다. 특히, 본 발명의 비수 전해액은 양극으로서 리튬 니켈계 산화물을 사용할 때, 본 발명의 효과가 현저하게 나타난다. 즉, 리튬 니켈계 산화물을 양극으로 사용한 전지는 고용량 전지로 제조될 수 있는 장점이 있으나, 충방전 사이클 수명특성의 저하현상과 전지의 스웰링 현상에 대한 해결이 선행되어야 한다. 본 발명에 따라 상기 화학식 1의 실리콘계 화합물을 포함하는 비수 전해액을 리튬 니켈계 산화물을 양극으로 구비한 리튬 이차전지에 적용하면, 리튬 니켈계 산화물 사용에 따른 전술한 문제점이 크게 개선된다.

- [57] 양극으로서 리튬 니켈계 산화물로는 LiNiO_2 , $\text{Li}_{1-x}(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)\text{O}_2$ ($-0.1 \leq x \leq 0.1$, $0 < a < 1$, $0 < b < 1$, $0 < c < 1$, $a+b+c=1$), $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ ($0 \leq y < 1$), $\text{LiNi}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$ ($0 \leq y < 1$), $\text{Li}(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)\text{O}_4$ ($0 < a < 2$, $0 < b < 2$, $0 < c < 2$, $a+b+c=2$), $\text{LiMn}_{2-z}\text{Ni}_z\text{O}_4$ ($0 < z < 2$) 등을 각각 단독으로 또는 이들을 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있는데, 특히 바람직하게는 $\text{Li}_{1-x}(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)\text{O}_2$ ($-0.1 \leq x \leq 0.1$, $0 < a < 1$, $0 < b < 1$, $0 < c < 1$, $a+b+c=1$)가 사용될 수 있고, 가장 바람직하게는 $\text{Li}_{1-x}(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)\text{O}_2$ ($-0.1 \leq x \leq 0.1$, $0.5 \leq a \leq 0.8$, $0.1 \leq b \leq 0.2$, $0.1 \leq c \leq 0.3$, $a+b+c=1$)인 것을 사용할 수 있다.
- [58] 본 발명의 리튬 이차전지의 전극은 통상적인 방법, 예를 들어 전극 활물질 입자와 바인더 고분자를 필요에 따라 도전재, 분산제와 함께 용매에 첨가하여 슬러리를 제조한 후, 집전체에 도포 및 압축한 다음 건조하여 제조할 수 있다. 이때, 양극은 집전체 상에 도포된 양극 활물질층의 두께, 바인더 고분자의 양, 공정 조건 등을 조절하여 당업자가 용이하게 제조할 수 있음은 당연하다 할 것이다.
- [59] 또한, 양극과 음극 사이는 통상적으로 세퍼레이터가 개재되는데, 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 필름이 단독으로 또는 이들을 적층하여 사용될 수 있다. 이 외에 통상적인 다공성 부직포, 예를 들어 고융점의 유리 섬유, 폴리에틸렌테레프탈레이트 섬유 등으로 된 부직포를 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [60] 본 발명의 리튬 이차전지의 외형은 특별한 제한이 없으나, 캔을 사용한 원통형, 각형, 파우치(pouch)형 또는 코인(coin)형 등이 될 수 있다.

발명의 실시를 위한 형태

- [61] 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.
- [62] [실시예 1]

- [63] 에틸렌 카보네이트(ethylene carbonate, EC): 에틸메틸 카보네이트(ethylmethyl carbonate, EMC) = 1:2(v:v)의 조성을 갖는 혼합 유기용매에 1M의 LiPF₆를 혼합하여 비수전해액을 제조 하고, 비수전해액 100 중량부 대비 0.05 중량부의 디메틸비닐 실란올(dimethyl vinyl silanol)을 첨가하여 비수 전해액을 제조하였다.
- [64] LiCoO₂으로 된 양극 및 인조 흑연으로 된 음극을 구비한 파우치형 전지에 전술한 비수 전해액을 주액하여 전지를 제조하였다.
- [65] [실시예 2]
- [66] 디메틸비닐 실란올의 함량을 비수전해액 100 중량부 대비 0.1 중량부로 변화시킨 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 파우치형 전지를 제조하였다.
- [67] [실시예 3]
- [68] 디메틸비닐 실란올의 함량을 비수전해액 100 중량부 대비 0.5 중량부로 변화시킨 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 파우치형 전지를 제조하였다.
- [69] [실시예 4]
- [70] 디메틸비닐 실란올의 함량을 비수전해액 100 중량부 대비 1.0 중량부로 변화시킨 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 파우치형 전지를 제조하였다.
- [71] [실시예 5]
- [72] 디메틸비닐 실란올의 함량을 비수전해액 100 중량부 대비 5.0 중량부로 변화시킨 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 파우치형 전지를 제조하였다.
- [73] [실시예 6]
- [74] 디메틸비닐 실란올의 함량을 비수전해액 100 중량부 대비 8.0 중량부로 변화시킨 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 파우치형 전지를 제조하였다.
- [75] [실시예 7]
- [76] 디메틸비닐 실란올의 함량을 비수전해액 100 중량부 대비 12.0 중량부로 변화시킨 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 파우치형 전지를 제조하였다.
- [77] [실시예 8]
- [78] 비수전해액 100 중량부 대비 비닐렌 카보네이트(vinylene carbonate, VC)를 1.0 중량부 더 첨가한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 파우치형 전지를 제조하였다.
- [79] [실시예 9]
- [80] 비수전해액 100 중량부 대비 비닐렌 카보네이트(vinylene carbonate, VC)를 1.0 중량부 더 첨가한 것을 제외하고는 실시예 2와 동일한 방법으로 파우치형 전지를 제조하였다.

[81] [실시예 10]

[82] 비수전해액 100 중량부 대비 비닐렌 카보네이트(vinylene carbonate, VC)를 1.0 중량부 더 첨가한 것을 제외하고는 실시예 3과 동일한 방법으로 파우치형 전지를 제조하였다.

[83] [실시예 11]

[84] 비수전해액 100 중량부 대비 비닐렌 카보네이트(vinylene carbonate, VC)를 1.0 중량부 더 첨가한 것을 제외하고는 실시예 4와 동일한 방법으로 파우치형 전지를 제조하였다.

[85] [실시예 12]

[86] 비수전해액 100 중량부 대비 비닐렌 카보네이트(vinylene carbonate, VC)를 1.0 중량부 더 첨가한 것을 제외하고는 실시예 5와 동일한 방법으로 파우치형 전지를 제조하였다.

[87] [실시예 13]

[88] 비수전해액 100 중량부 대비 비닐렌 카보네이트(vinylene carbonate, VC)를 1.0 중량부 더 첨가한 것을 제외하고는 실시예 6과 동일한 방법으로 파우치형 전지를 제조하였다.

[89] [실시예 14]

[90] 비수전해액 100 중량부 대비 비닐렌 카보네이트(vinylene carbonate, VC)를 1.0 중량부 더 첨가한 것을 제외하고는 실시예 7과 동일한 방법으로 파우치형 전지를 제조하였다.

[91] [실시예 15]

[92] 비수 전해액으로서 에틸렌 카보네이트(ethylene carbonate, EC): 에틸 프로피오네이트(ethyl propionate, EP) = 1:2(v:v)의 조성을 갖는 혼합 유기용매에 1M의 LiPF₆를 혼합하여 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 파우치형 전지를 제조하였다.

[93] [실시예 16]

[94] 비수 전해액으로서 에틸렌 카보네이트(ethylene carbonate, EC): 에틸 프로피오네이트(ethyl propionate, EP) = 1:2(v:v)의 조성을 갖는 혼합 유기용매에 1M의 LiPF₆를 혼합하여 사용한 것을 제외하고는 실시예 2와 동일한 방법으로 파우치형 전지를 제조하였다.

[95] [실시예 17]

[96] 비수 전해액으로서 에틸렌 카보네이트(ethylene carbonate, EC): 에틸 프로피오네이트(ethyl propionate, EP) = 1:2(v:v)의 조성을 갖는 혼합 유기용매에 1M의 LiPF₆를 혼합하여 사용한 것을 제외하고는 실시예 3과 동일한 방법으로 파우치형 전지를 제조하였다.

[97] [실시예 18]

[98] 비수 전해액으로서 에틸렌 카보네이트(ethylene carbonate, EC): 에틸 프로피오네이트(ethyl propionate, EP) = 1:2(v:v)의 조성을 갖는 혼합 유기용매에

1M의 LiPF_6 를 혼합하여 사용한 것을 제외하고는 실시예 4와 동일한 방법으로 파우치형 전지를 제조하였다.

[99] [실시예 19]

[100] 비수 전해액으로서 에틸렌 카보네이트(ethylene carbonate, EC): 에틸 프로피오네이트(ethyl propionate, EP) = 1:2(v:v)의 조성을 갖는 혼합 유기용매에 1M의 LiPF_6 를 혼합하여 사용한 것을 제외하고는 실시예 5와 동일한 방법으로 파우치형 전지를 제조하였다.

[101] [실시예 20]

[102] 비수 전해액으로서 에틸렌 카보네이트(ethylene carbonate, EC): 에틸 프로피오네이트(ethyl propionate, EP) = 1:2(v:v)의 조성을 갖는 혼합 유기용매에 1M의 LiPF_6 를 혼합하여 사용한 것을 제외하고는 실시예 6과 동일한 방법으로 파우치형 전지를 제조하였다.

[103] [실시예 21]

[104] 비수 전해액으로서 에틸렌 카보네이트(ethylene carbonate, EC): 에틸 프로피오네이트(ethyl propionate, EP) = 1:2(v:v)의 조성을 갖는 혼합 유기용매에 1M의 LiPF_6 를 혼합하여 사용한 것을 제외하고는 실시예 7과 동일한 방법으로 파우치형 전지를 제조하였다.

[105] [실시예 22]

[106] 비수 전해액으로서 에틸렌 카보네이트(ethylene carbonate, EC): 에틸 프로피오네이트(ethyl propionate, EP) = 1:2(v:v)의 조성을 갖는 혼합 유기용매에 1M의 LiPF_6 를 혼합하여 사용한 것을 제외하고는 실시예 8과 동일한 방법으로 파우치형 전지를 제조하였다.

[107] [실시예 23]

[108] 비수 전해액으로서 에틸렌 카보네이트(ethylene carbonate, EC): 에틸 프로피오네이트(ethyl propionate, EP) = 1:2(v:v)의 조성을 갖는 혼합 유기용매에 1M의 LiPF_6 를 혼합하여 사용한 것을 제외하고는 실시예 9와 동일한 방법으로 파우치형 전지를 제조하였다.

[109] [실시예 24]

[110] 비수 전해액으로서 에틸렌 카보네이트(ethylene carbonate, EC): 에틸 프로피오네이트(ethyl propionate, EP) = 1:2(v:v)의 조성을 갖는 혼합 유기용매에 1M의 LiPF_6 를 혼합하여 사용한 것을 제외하고는 실시예 10과 동일한 방법으로 파우치형 전지를 제조하였다.

[111] [실시예 25]

[112] 비수 전해액으로서 에틸렌 카보네이트(ethylene carbonate, EC): 에틸 프로피오네이트(ethyl propionate, EP) = 1:2(v:v)의 조성을 갖는 혼합 유기용매에 1M의 LiPF_6 를 혼합하여 사용한 것을 제외하고는 실시예 11과 동일한 방법으로 파우치형 전지를 제조하였다.

[113] [실시예 26]

- [114] 비수 전해액으로서 에틸렌 카보네이트(ethylene carbonate, EC): 에틸 프로피오네이트(ethyl propionate, EP) = 1:2(v:v)의 조성을 갖는 혼합 유기용매에 1M의 LiPF_6 를 혼합하여 사용한 것을 제외하고는 실시예 12와 동일한 방법으로 파우치형 전지를 제조하였다.
- [115] [실시예 27]
- [116] 비수 전해액으로서 에틸렌 카보네이트(ethylene carbonate, EC): 에틸 프로피오네이트(ethyl propionate, EP) = 1:2(v:v)의 조성을 갖는 혼합 유기용매에 1M의 LiPF_6 를 혼합하여 사용한 것을 제외하고는 실시예 13과 동일한 방법으로 파우치형 전지를 제조하였다.
- [117] [실시예 28]
- [118] 비수 전해액으로서 에틸렌 카보네이트(ethylene carbonate, EC): 에틸 프로피오네이트(ethyl propionate, EP) = 1:2(v:v)의 조성을 갖는 혼합 유기용매에 1M의 LiPF_6 를 혼합하여 사용한 것을 제외하고는 실시예 14와 동일한 방법으로 파우치형 전지를 제조하였다.
- [119] [실시예 29]
- [120] 양극으로서 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 만을 사용한 것을 제외하고는 실시예 4와 동일한 방법으로 파우치형 전지를 제조하였다.
- [121] [실시예 30]
- [122] 양극으로서 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 만을 사용한 것을 제외하고는 실시예 18과 동일한 방법으로 파우치형 전지를 제조하였다.
- [123]
- [124] [비교예 1]
- [125] 디메틸비닐 실란올(dimethyl vinyl silanol)을 첨가하지 않은 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 파우치형 전지를 제조하였다.
- [126] [비교예 2]
- [127] 디메틸비닐 실란올(dimethyl vinyl silanol)을 첨가하지 않은 것을 제외하고는 실시예 8과 동일한 방법으로 파우치형 전지를 제조하였다.
- [128] [비교예 3]
- [129] 디메틸비닐 실란올(dimethyl vinyl silanol)을 첨가하지 않은 것을 제외하고는 실시예 15와 동일한 방법으로 파우치형 전지를 제조하였다.
- [130] [비교예 4]
- [131] 디메틸비닐 실란올(dimethyl vinyl silanol)을 첨가하지 않은 것을 제외하고는 실시예 22와 동일한 방법으로 파우치형 전지를 제조하였다.
- [132] [비교예 5]
- [133] 비수전해액 100 중량부 대비 테트라메틸실란올 1.0 중량부 첨가한 것을 제외하고는 비교예 1과 동일한 방법으로 파우치형 전지를 제조하였다.
- [134] [비교예 6]
- [135] 양극으로서 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 만을 사용한 것을 제외하고는 비교예 1과 동일한

방법으로 파우치형 전지를 제조하였다.

[136] [비교예 7]

[137] 양극으로서 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 만을 사용한 것을 제외하고는 비교예 3과 동일한 방법으로 파우치형 전지를 제조하였다.

[138]

[139] [전지의 초기 성능 및 수명 성능 평가 방법]

[140] 실시예 및 비교예에서 제조된 파우치형 전지를 전해액 주액 후 상온에서 2일동안 에이징(aging)한 다음, 0.2C-rate로 50분 충전하였다. 이어서, degas/reseal하고 실온에서 0.2C로 4.2V까지 정전류/정전압 조건으로 충전하고, 0.2C로 3.0V까지 정전류 조건으로 방전하여 초기 충방전을 진행하였다. 이때 방전용량 대비 충전용량의 비율을 초기효율이라 한다. 초기 충방전 후 동일 전압 영역에서 1.0 C-rate로 충방전을 400회 실시하고 초기 방전용량 대비 400회 용량 유지율을 하기 표 1에 나타내었다.

[141] [고온 저장시 두께변화 평가 방법]

[142] 전술한 방법에 따라 실시예 및 비교예에서 제조된 파우치형 전지를 초기 충방전한 후, 동일 전압영역에서 1.0 C-rate로 충방전을 4회 실시하고, 1.0 C-rate로 4.2V로 충전한 후 상온에서 90°C까지 1시간 동안 승온 시키고, 90°C에서 4시간 동안 유지 후 상온과 고온에서의 두께 변화를 측정하여 증가율을 하기 표 1에 나타내었다.

[143] 표 1

	초기효율 (%)	400회 용량유지율 (%)	고온 두께변화 (mm)
실시예 1	90.1	76.7	2.72
실시예 2	90.2	80.3	1.98
실시예 3	90.1	83.3	1.58
실시예 4	90.2	85.6	0.93
실시예 5	90.0	82.2	0.57
실시예 6	90.0	80.1	0.42
실시예 7	89.6	70.3	0.33
실시예 8	90.3	79.5	2.55
실시예 9	90.3	81.2	1.81
실시예 10	90.4	83.4	1.49
실시예 11	90.3	85.7	0.88
실시예 12	90.1	82.0	0.55
실시예 13	90.0	80.0	0.40
실시예 14	89.4	71.5	0.32
실시예 15	90.1	78.8	2.60
실시예 16	90.3	80.6	1.74
실시예 17	90.3	84.0	1.35
실시예 18	90.3	86.5	0.87
실시예 19	90.2	84.1	0.51
실시예 20	90.0	81.7	0.36
실시예 21	89.7	74.3	0.26
실시예 22	90.5	79.9	2.53
실시예 23	90.5	82.4	1.52
실시예 24	90.6	85.6	1.22
실시예 25	90.5	86.6	0.79
실시예 26	90.6	84.8	0.50
실시예 27	90.3	82.0	0.33
실시예 28	90.0	75.5	0.27
실시예 29	89.3	85.3	1.49

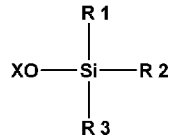
실시예 30	89.8	85.7	1.38
비교예 1	90.2	73.8	3.21
비교예 2	90.1	78.6	3.05
비교예 3	90.0	77.0	2.89
비교예 4	90.4	79.3	2.74
비교예 5	89.8	69.8	4.26
비교예 6	83.1	62.5	4.15
비교예 7	84.4	55.1	4.32

청구범위

[청구항 1]

리튬염 및 카보네이트계 유기용매를 포함하는 리튬 이차전지용 비수 전해액에 있어서,
상기 비수 전해액은 하기 화학식 1로 표시되는 실리콘계 화합물을 더 함유하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 비수 전해액.

<화학식 1>



상기 화학식 1에서, X는 수소원자이고, R1, R2 및 R3은 각각 서로 독립적으로 수소원자 또는 탄소수가 1 내지 10인 탄화수소기이되, 이 중 적어도 하나는 탄소 이중결합을 갖는다.

[청구항 2]

제1항에 있어서, 상기 화학식 1의 R1, R2 및 R3 중 적어도 어느 하나는 비닐기 또는 알릴기인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 비수 전해액.

[청구항 3]

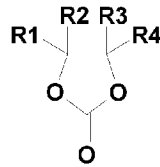
제1항에 있어서, 상기 실리콘계 화합물은 디메틸 비닐 실란올, 메틸에틸 비닐 실란올, 메틸프로필 비닐 실란올, 메틸부틸 비닐 실란올, 메틸 사이클로헥실 비닐 실란올, 메틸 페닐 비닐 실란올, 메틸 벤질 비닐 실란올, 디에틸 비닐 실란올, 에틸프로필 비닐 실란올, 에틸부틸 비닐 실란올, 에틸 사이클로헥실 비닐 실란올, 에틸 페닐 비닐 실란올, 에틸 벤질 비닐 실란올, 디프로필 비닐 실란올, 프로필부틸 비닐 실란올, 프로필 사이클로헥실 비닐 실란올, 프로필 페닐 비닐 실란올, 프로필 벤질 비닐 실란올, 디부틸 비닐 실란올, 부틸 사이클로헥실 비닐 실란올, 부틸 페닐 비닐 실란올, 부틸 벤질 비닐 실란올, 디사이클로헥실 비닐 실란올, 사이클로헥실 페닐 비닐 실란올, 사이클로헥실 벤질 비닐 실란올, 페닐 벤질 비닐 실란올, 디페닐 비닐 실란올, 디벤질 비닐 실란올, 디메틸 알릴 실란올, 메틸에틸 알릴 실란올, 메틸프로필 알릴 실란올, 메틸부틸 알릴 실란올, 메틸 사이클로헥실 알릴 실란올, 메틸 페닐 알릴 실란올, 메틸 벤질 알릴 실란올, 디에틸 알릴 실란올, 에틸프로필 알릴 실란올, 에틸부틸 알릴 실란올, 에틸 사이클로헥실 알릴 실란올, 에틸 페닐 알릴 실란올, 에틸 벤질 알릴 실란올, 디프로필 알릴 실란올, 프로필부틸 알릴 실란올, 프로필 사이클로헥실 알릴 실란올, 프로필 페닐 알릴 실란올, 프로필 벤질 알릴 실란올, 디부틸 알릴 실란올, 부틸 사이클로헥실 알릴 실란올, 부틸 페닐 알릴 실란올, 부틸 벤질 알릴 실란올, 디사이클로헥실 알릴 실란올, 사이클로헥실 페닐 알릴 실란올, 사이클로헥실 벤질

알릴 실란올, 페닐 벤질 알릴 실란올, 디페닐 알릴 실란올 및 디벤질 알릴 실란올로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 비수 전해액.

[청구항 4] 제1항에 있어서, 상기 실리콘계 화합물의 함량은 비수 전해액 100 중량부를 기준으로 0.1 내지 12.0 중량부인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 비수 전해액.

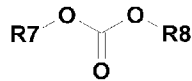
[청구항 5] 제1항에 있어서, 상기 카보네이트계 유기용매는 하기 화학식 2로 표시되는 환형 카보네이트 화합물 및 하기 화학식 3으로 표시되는 선형 카보네이트 화합물의 혼합물인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 비수 전해액.

<화학식 2>



상기 화학식 2에서, R1 내지 R4은 각각 서로 독립적으로 수소원자, 플루오르 원소(fluorine) 및 탄소수가 1 내지 4인 알킬기로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나이다.

<화학식 3>

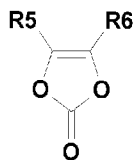


상기 화학식 3에서, R7 및 R8은 각각 서로 독립적으로 탄소수가 1 내지 4인 알킬기로서, 상기 알킬기는 선택적으로 적어도 하나 이상의 수소원자가 플루오르 원소(fluorine)로 치환될 수 있다.

[청구항 6] 제5항에 있어서, 상기 화학식 2로 표시되는 환형 카보네이트 화합물은 에틸렌 카보네이트이고, 상기 화학식 3으로 표시되는 선형 카보네이트 화합물은 에틸메틸 카보네이트인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 비수 전해액.

[청구항 7] 제5항에 있어서, 상기 카보네이트계 유기용매는 하기 화학식 4로 표시되는 환형 카보네이트 화합물을 더 함유하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 비수 전해액.

<화학식 4>

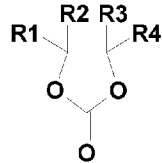


상기 화학식 4에서, R5 및 R6은 각각 서로 독립적으로 수소원자 또는 탄소수가 1 내지 4인 알킬기이다.

[청구항 8]

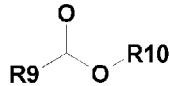
제1항에 있어서, 상기 카보네이트계 유기용매는 하기 화학식 2로 표시되는 환형 카보네이트 화합물을 포함하고, 상기 비수 전해액은 하기 화학식 5로 표시되는 선형 에스테르 화합물을 더 함유하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 비수 전해액.

<화학식 2>



상기 화학식 2에서, R1 내지 R4은 각각 서로 독립적으로 수소원자, 플루오르원소(fluorine) 및 탄소수가 1 내지 4인 알킬기로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나이다.

<화학식 5>



상기 화학식 5에서, R9 및 R10은 각각 서로 독립적으로 탄소수가 1 내지 4인 알킬기로서, 상기 알킬기는 선택적으로 적어도 하나 이상의 수소원자가 플루오르 원소(fluorine)로 치환될 수 있다.

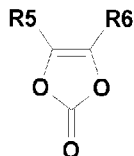
[청구항 9]

제8항에 있어서, 상기 화학식 2로 표시되는 환형 카보네이트 화합물은 에틸렌 카보네이트이고, 상기 화학식 5로 표시되는 선형 에스테르 화합물은 에틸 프로피오네이트인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 비수 전해액.

[청구항 10]

제8항에 있어서, 상기 카보네이트계 유기용매는 하기 화학식 4로 표시되는 환형 카보네이트 화합물을 더 함유하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 비수 전해액.

<화학식 4>



상기 화학식 4에서, R5 및 R6은 각각 서로 독립적으로 수소원자 또는 탄소수가 1 내지 4인 알킬기이다.

[청구항 11]

음극, 양극 및 비수 전해액을 구비하는 리튬 이차전지에 있어서, 상기 비수 전해액은 제1항 내지 제10항 중 어느 한 항의 리튬 이차전지용 비수 전해액인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지.

- [청구항 12] 제11항에 있어서, 상기 양극은 리튬코발트옥사이드, 리튬 니켈계 산화물 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 리튬 함유 산화물인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지.
- [청구항 13] 제12항에 있어서, 상기 리튬 니켈계 산화물은 LiNiO_2 , $\text{Li}_{1-x}(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)\text{O}_2$ ($-0.1 \leq x \leq 0.1$, $0 < a < 1$, $0 < b < 1$, $0 < c < 1$, $a+b+c=1$), $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ ($0 \leq y < 1$), $\text{LiNi}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$ ($0 \leq y < 1$), $\text{Li}(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)\text{O}_4$ ($0 < a < 2$, $0 < b < 2$, $0 < c < 2$, $a+b+c=2$) 및 $\text{LiMn}_{2-z}\text{Ni}_z\text{O}_4$ ($0 < z < 2$)으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지.
- [청구항 14] 제12항에 있어서, 상기 리튬 니켈계 산화물은 $\text{Li}_{1-x}(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)\text{O}_2$ ($-0.1 \leq x \leq 0.1$, $0 < a < 1$, $0 < b < 1$, $0 < c < 1$, $a+b+c=1$)인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지.
- [청구항 15] 제12항에 있어서, 상기 리튬 니켈계 산화물은 $\text{Li}_{1-x}(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)\text{O}_2$ ($-0.1 \leq x \leq 0.1$, $0.5 \leq a \leq 0.8$, $0.1 \leq b \leq 0.2$, $0.1 \leq c \leq 0.3$, $a+b+c=1$)인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지.